Postverlagsort Düsseldorf

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

J. BARTELS E. BEDERKE H. BROCKMANN P. TEN BRUGGENCATE C. W. CORRENS H. v. FICKER R. GRAMMEL O. HAHN R. HARDER M. HARTMANN W. HEISENBERG A. KÜHN M. v. LAUE H. MARTIUS R. W. POHL H. REIN E. SCHMIDT

HERAUSGEGEBEN VON

ARNOLD EUCKEN

ORGAN DER MAX PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

35. JAHRGANG HEFT 5 (129—160) 1948

INHALT:

Sommerfelds Beiträge zur Quantentheorie. Von W. Pauli 129

Die Milchstraße als Spiralnebel. Von D. Wattenberg 132

Über Einschlüsse in Bakterien und ihre Veränderung im Elektronenmikroskop. Von H. König und A. Winkler 136

Fragen des Reaktionsablaufs bei der Bildung hochpolymerer Vinylverbindungen. (Fortsetzung). Von L. Küchler 144

Die Jahresringe der Bäume als Hilfsmittel der Klimatologie und Chronologie. Von B. Huber 151

Kurze Originalmitteilungen

Zur Theorie der Kurzwellenstrahlung der Sonne. Von A. Schlüter 154

Die Nullpunktsentropie des asymmetrischen Dideuterioäthylens $CH_2=CD_2$ als Beispiel eines Isotopieeffektes allgemeiner Natur. Von A. Kruis 155

Die spontane Einstellung von Gleichgewichtsformen. Von I. N. Stranski und B. Honigmann 156

Stereoisomerie achtgliedriger Cycloolefine. Von K. Ziegler und H. Wilms 157

Zur Labilität der Serumeiweißkörper im destillierten Wasser. Von F. Hartmann 158

Arterenol —ein neues Hormon des Nebennierenmarks. Von P. Holtz und H. J. Schümann 159

Besprechungen.

Kienle, H., Vom Wesen astronomischer Forschung. (Ref.: S. Günther) 160

Kröger, F. A., Some Aspects of the Luminescence of Solids. (Ref.: K. H. Hellwege) 160

Ausgegeben im Dezember 1948.

Schriften der Universität Heidelberg

HEFT 3

Aus der Arbeit der Universität

1946-1947

Herausgegeben von **Hans Frhr. v. Campenhausen,** Professor der Theologie an der Universität Heidelberg, Rektor der Universität 1946/47

Mit 63 Textabbildungen. III, 212 Seiten. 1948. DM 7.50

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen vorerst etwa halbmonatlich und können durch jede Sortimentsbuchhandlung bezogen werden. Preise für 12 Hefte mit zusammen etwa 24 Druckbogen 24.— Mark, für das einzelne Heft 2.50 Mark zuzüglich Postgebühren.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung aller in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihrer Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden vom Springer-Verlag, Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1, angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin-Charlottenburg 2 Jebensstraße 1 — **Göttingen** Weender Straße 60

Redaktionelle Hinweise.

I Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichungen zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind, und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „K.O.M." („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platz- und Papiermangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne K.O.M. nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Autoren, namentlich solche, welchen die Gepflogenheiten bei Veröffentlichungen in den „Naturwissenschaften" noch nicht bekannt sind, werden gebeten, in die ausführlichere Darstellung der allgemeinen redaktionellen Richtlinien Einblick zu nehmen, welche in Heft 1 des 33. Jahrgangs abgedruckt sind. Ergänzend sei hier bemerkt, daß die Rubrik „Tagesnotizen" in Zukunft nicht fortgeführt wird, daß also Einsendungen für diese zwecklos sind.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Bürgerstraße 50.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Bei photographischen Abbildungen (Autotypien) kann das Druckergebnis auf dem heute zur Verfügung stehenden Papier nur in seltenen Fällen wirklich befriedigen. Es ist deshalb ratsam, Autotypien nach Möglichkeit zu vermeiden. In vielen Fällen läßt sich das Wesentliche durch eine Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren erhalten in jedem Fall eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung (mit einem Vermerk, ob der Beitrag druckfertig oder eine Revision erforderlich ist) erbeten wird.

Philosophie Von **Karl Jaspers**
Dr. med. o. ö. Professor der Philosophie an der Universität Heidelberg
Zweite, unveränderte Auflage. Drei Teile in einem Band
1948. XIX, 913 Seiten. Gebunden DM 36.-

Allgemeine Psychopathologie
Von **Karl Jaspers**
Dr. med. o. ö. Professor der Philosophie an der Universität Heidelberg
Fünfte, unveränderte Auflage. Mit 3 Abbildungen
1948. XVI, 748 Seiten. DM 30.-

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

35. Jahrgang Heft 5*) 1948

Sommerfelds Beiträge zur Quantentheorie[1]).

Von W. Pauli, Zürich.

Die früheren Arbeiten A. Sommerfelds hatten sich teils mit Anwendungen der Mathematik der Wellentheorie, wie z. B. Integration der Maxwellschen Gleichungen bei Problemen der Beugung und der drahtlosen Telegraphie, teils mit Problemen der klassischen Elektronentheorie beschäftigt. Die bei Bremsung von Elektronen emittierte Röntgenstrahlung hatte ihn bereits mit der Quantentheorie konfrontiert (1); auch hatte ihn die formale Voigtsche Theorie des anomalen Zeemaneffektes der Dublettspektren, die er durch Betrachtung der Emission statt der Absorption wesentlich vereinfachen konnte (2), mit dem großen Fragenkreis der Erklärung der Spektren in Berührung gebracht. Bald darauf wurde durch Bohrs grundlegende Arbeiten (seit 1913) Rutherfords Kernmodell des Atoms mit Plancks Quantentheorie der Wärmestrahlung in Verbindung gebracht und die Rydbergsche Konstante der Spektra auf das Wirkungsquantum und auf die Ladung und Masse des Elektrons (mit einer zusätzlichen Korrektur für die Mitbewegung des Kernes) zurückgeführt. Es war Ende 1915, als sich Sommerfeld unter dem großen Eindruck dieser neuen Entwicklung der theoretischen Deutung der Spektren und damit auch den Problemen des Atombaues zuwandte. Man kann sagen, daß seit dieser Zeit ein neuer Abschnitt in Sommerfelds wissenschaftlicher Tätigkeit einsetzte, der mit dem Wechsel des Gegenstandes auch eine wesentliche Veränderung der in seinen Arbeiten verwendeten Methoden mit sich brachte. Es war ein glücklicher Umstand, daß Sommerfeld die formale Bedeutung der Phasenintegrale in den sogenannten Separationskoordinaten eines mechanischen Systems erkannte und sie sogleich in seinen ersten Arbeiten „Zur Quantentheorie der Spektrallinien" (3) auf die Bewegung eines einzigen Elektrons in einfach periodischen Keplerellipsen unter dem Einfluß der Coulombschen Anziehung durch den Kern ohne Bedenken wegen der Entartung dieses Systems anwandte. Indem er die Phasenintegrale der beiden Polarkoordinaten r und φ über deren volle Periode je gleich einem ganzzahligen Multiplum des Wirkungsquantums setzte, hatte er neben der radialen Quantenzahl n_r eine azimuthale Quantenzahl n_φ in die Theorie eingeführt. Solange die Newtonsche Mechanik zugrunde gelegt war, führte dies zwar zu keinen neuen Resultaten, verglichen mit der Theorie von Bohr, da in diesem Fall die gesamte Energie nur abhängt von der auch als Hauptquantenzahl bezeichneten Summe $n = n_r + n_\varphi$. Sommerfelds Rechnung ermöglichte ihm jedoch sogleich sein Resultat zu verallgemeinern für den Fall, daß die von der speziellen Relativitätstheorie geforderte Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit mit berücksichtigt wird, die eine zusätzliche Periheldrehung der Ellipse und damit eine Aufhebung der Entartung zur Folge hat. Dann hängt die Energie des Systems von den beiden Quantenzahlen n_r und n_φ einzeln ab, womit der Rahmen der damaligen Theorie einfach periodischer Systeme durchbrochen war! Sofort erkannte Sommerfeld die Möglichkeit der Anwendung der Theorie auf die Feinstruktur der Wasserstoff-ähnlichen Spektren (bald voll bestätigt durch Paschens Messungen am Spektrum des ionisierten Heliums) und auf die zu dieser analogen relativistischen Dubletts der Röntgenspektren, sowie auch auf die Serienspektren höherer Atome, bei denen die Wirkung des Atomrestes auf ein Leuchtelektron näherungsweise durch ein nicht-Coulombsches Zentralfeld dargestellt werden kann. In diesem Falle fehlt die Entartung bereits bei Vernachlässigung der relativistischen Massenveränderlichkeit, und die im Wasserstoffatom eng beisammen liegenden Terme fallen hier weit auseinander (s, p, d-Terme). Aus Sommerfelds Arbeit entwickelte sich rasch die allgemeine Quantentheorie der sogenannten mehrfach periodischen mechanischen Systeme, die 1916 unabhängig von Epstein (4) und Schwarzschild (5) formuliert und erfolgreich auf den Starkeffekt des Wasserstoffspektrums angewandt wurde. Trotz voller Übereinstimmung der Resultate ist zwischen den Betrachtungsweisen dieser Autoren ein gewisser Unterschied festzustellen. Während bei Epstein als Schüler von Sommerfeld zunächst die Separation der Variablen des mechanischen Problems in geeigneten Punktkoordinaten im Vordergrund steht, legte Schwarzschild das Hauptgewicht auf die Periodizitätseigenschaften der mechanischen Bahn. Während die Phasenintegrale der Separationskoordinaten in engster Beziehung stehen zu dem in der gleichzeitig veröffentlichten Arbeit von Planck (6) behandelten, im Hinblick auf einen thermodynamischen Ausgangspunkt natürlichen Problem der Einteilung des Phasenraumes in endliche Zellen, hat sich die dem Astronomen Schwarzschild geläufige Methode der „Winkelvariablen" sehr bewährt im Hinblick auf Bohrs Korrespondenzprinzip und die aus der Himmelsmechanik stammende Methode der säkularen Störungen. Die Winkelvariablen sind solche Koordinaten des Systems, von denen die gewöhnlichen Impuls- und Lagenkoordinaten periodische Funktionen sind (zweckmäßigerweise kann die Periode entweder auf 1 oder auf 2π normiert werden), die aber selbst lineare Funktionen der Zeit sind. Alle Schwingungszahlen in den Fourierkomponenten der Bewegung eines solchen Systems sind dann lineare Kombinationen mit ganzzahligen Koeffizienten aus einer gewissen Zahl von Grundfrequenzen, deren Anzahl s sicher nicht größer ist als die Anzahl f der Freiheitsgrade des Systems, die aber unter Umständen kleiner sein kann (Entartung). Die Grundfrequenzen müssen nämlich so gewählt werden, daß keine homogenen linearen Relationen mit ganzzahligen Koeffizienten zwischen ihnen bestehen. Eine direkte physikalische Bedeutung und eindeutige Definition haben nur diejenigen „Wirkungsvariablen", die kanonisch konjugiert sind zu den Winkelvariablen, die diesen unabhängigen Grundfrequenzen entsprechen, und deren Anzahl daher mit s überein-

[1]) A. Sommerfeld zum 80. Geburtstag am 5. Dezember 1948 gewidmet.

*) *Ausgegeben im Dezember 1948.*

stimmt. Da die Energie eines mehrfach periodischen Systems allein von diesen s Wirkungsvariablen abhängt, schlug Schwarzschild vor, ein solches System gerade nur durch s Quantenbedingungen zu charakterisieren, welche diese s Wirkungsvariablen als ganzzahlige Multipla der Planckschen Konstante festlegen.

Dieser Formulierung der Quantenbedingungen hat sich Bohr völlig angeschlossen, als er sein bereits erwähntes Korrespondenzprinzip, das er früher nur für einfach periodische Systeme formuliert hatte, der allgemeinen Theorie der mehrfach periodischen Systeme anpassen konnte (7). Das Korrespondenzprinzip sagt aus, daß die allgemeine Kombinationsschwingung in der mechanischen Bewegung mit der Schwingungszahl $\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 + \cdots + \tau_s \nu_s$ (worin $\tau_1 \cdots \tau_s$ ganze Zahlen beiderlei Vorzeichens einschließlich der Null, $\nu_1 \cdots \nu_s$ die gewählte Basis der Grundfrequenzen bedeuten) einem solchen Übergang zugeordnet wird, bei welchem die Werte $n_1' \cdots n_s'$ bzw. $n_1'' \cdots n_s''$ der Quantenzahlen im Anfangs- bzw. Endzustand sich gerade um $\tau_1 \cdots \tau_s$ unterscheiden. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß im *Grenzfall großer Quantenzahlen* die aus der Frequenzbedingung $h\nu = E(n_1' \cdots n_s') - E(n_1'' \cdots n_s'')$ berechnete Schwingungszahl des emittierten Lichtes als Folge der angenommenen Form der Quantenbedingungen mehrfach periodischer Systeme asymptotisch zusammenfällt mit dem Ausdruck $(n_1' - n_1'')\nu_1 + \cdots + (n_s'' - n_s'')\nu_s$. Die Grundfrequenzen *welcher* mechanischen Bahn sind für $\nu_1 \cdots \nu_s$ hierin einzusetzen? Solange jedes n groß ist gegenüber dem zugehörigen τ, können die Unterschiede der Werte der $\nu_1 \cdots \nu_s$ im Anfangs- und Endzustand vernachlässigt werden, und eine Antwort auf diese peinliche Frage ist unnötig. Bohr hatte die glückliche Idee, daß wenigstens im Grenzfall großer Quantenzahlen die Amplitudenquadrate jeder Schwingungskomponente den Wert der Intensität des „korrespondierenden" Überganges bestimmen müsse. Bei der Extrapolation zu kleinen Quantenzahlen war man aber auf das Raten angewiesen. Immerhin konnte Bohr in einigen Fällen auch für kleine Werte der Quantenzahlen gültige *Auswahl- und Polarisationsregeln* aus seinem Prinzip gewinnen, dann nämlich, wenn für *alle* mechanischen Bahnen eines Systems die Schwingungen mit gewissen Werten der $\tau_1 \cdots \tau_s$ fehlen (die Amplitude Null haben) bzw. zu einer bestimmten Form der Schwingung gehören. Hierdurch konnte z. B. die Quantentheorie des normalen Zeemaneffektes von Sommerfeld (8) und Debye (9) vervollständigt werden.

Bohr hatte deutlich darauf hingewiesen, daß sein Korrespondenzprinzip keineswegs dazu dienen kann, den Unterschied zwischen klassischer Mechanik und Quantentheorie zu verwischen, sondern vielmehr einen Hinweis bilde auf das Ziel einer allgemeinen Übersetzung der klassischen mechanischen Behandlung eines gegebenen Systems in eine logisch zusammenhängende quantentheoretische Behandlungsweise. Dennoch hatte Sommerfeld selbst eine gewisse Abneigung, das Korrespondenzprinzip anzuwenden, wohl hauptsächlich deshalb, weil es beim damaligen Stand der Theorie nicht möglich war, dieses Prinzip für allgemein quantitative Schlüsse bei kleinen Quantenzahlen zu verwerten. Auch hatte er ein gewisses Widerstreben dagegen, ein entartetes System durch weniger Quantenzahlen zu charakterisieren als die Zahl seiner mechanischen Freiheitsgrade, obwohl ihm genau bekannt war, daß die von den nach Schwarzschild festgelegten s Wirkungsintegralen verschiedenen Bahnkonstanten sehr empfindlich sind gegen Störungen durch schwache äußere Kraftfelder, indem sie im Laufe der Zeit anwachsende Veränderungen ihrer Werte erleiden (säkulare Störung, im Gegensatz zur periodischen Störung der s Wirkungsintegrale). Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß dieser Sachverhalt auch in der heutigen Wellenmechanik ein Analogon besitzt. Ist ein Energiewert g-fach entartet, so existiert zu ihm gehörig ein g-dimensionaler linearer Unterraum des allgemeinen Hilbertschen Raumes der Eigenfunktionen; *welcher* Vektor in diesem Unterraum gerade den Zustand des Systems beschreibt (*jeder* solche Vektor ist als Linearkombination von g linear unabhängigen Basisvektoren darstellbar), ist vor Aufhebung der Entartung von zufälligen Umständen abhängig und gegenüber äußeren Störungen des Systems empfindlich.

Es war jedoch stets mein eigener Eindruck, daß die Unterschiede der Methoden Sommerfelds und seine Schule einerseits, von Bohr anderseits nur günstig und befruchtend auf die Weiterentwicklung der Theorie gewirkt haben. In der Folgezeit handelte es sich darum, den Gültigkeitsbereich der klassischen Mechanik deutlicher zu umgrenzen. Während es bald offenbar wurde, daß die klassische Mechanik bereits beim Heliumspektrum versagen muß, da das Zweielektronenproblem nicht zu mehrfach periodischen Bahnen führt, hatte man sich anfangs getäuscht über die Tragweite der Theorie der mehrfach periodischen Systeme. Später stellte sich heraus, daß die Behandlung der stationären Zustände mit Hilfe der klassischen Mechanik auch bei diesen mehrfach periodischen Systemen nicht notwendig zu richtigen Resultaten führt, ja, daß die Brauchbarkeit dieser Theorie auch für kleine Quantenzahlen an sehr spezielle Systeme gebunden und mehr oder weniger zufällig ist. Dabei war das Korrespondenzprinzip sehr nützlich, um diejenigen Anwendungen der Theorie, wo die klassische Mechanik nur zur Deutung der Auswahl- und Polarisationsregeln aus dem allgemeinen Bahntypus oder nur im Grenzfall großer Quantenzahlen (wie z. B. bei der Herleitung der Formel für die Rydbergkonstante) benützt wurde, zu trennen von denjenigen anderen Anwendungen, wo Details mechanischer Bilder wesentlich herangezogen wurden (wie z. B. bei dem Ausschluß gewisser Bahnen im Wasserstoffatom).

Sommerfeld sah sich in dieser Zeit ganz folgerichtig gezwungen, die mechanischen Modelle mehr und mehr zu verlassen und sich der Klassifikation der Spektralterme durch Quantenzahlen und dem Aufsuchen einfacher, durch ganze Zahlen beherrschter empirischer Gesetze zuzuwenden. Wir können uns diese Zeit gar nicht mehr denken ohne sein grundlegendes Werk „Atombau und Spektrallinien" (10), das die Einheitlichkeit der Behandlung des großen Stoffes so meisterhaft verbindet mit der Fähigkeit, den verschiedenartigsten Lesern etwas Wesentliches geben zu können. Im Vorwort der ersten Auflage hatte er zu Keplers Ellipsen auch Keplers Geist heraufbeschworen, als er schrieb: „Was wir heutzutage aus der Sprache der Spektren heraushören, ist eine wirkliche Sphärenmusik des Atoms, ein Zusammenklingen ganzzahliger Verhältnisse, eine bei aller Mannigfaltigkeit zunehmende Ordnung und Harmonie. Für alle Zeiten wird die Theorie der Spektrallinien den Namen Bohrs tragen. Aber noch ein anderer Name wird dauernd mit ihr verknüpft sein, der Name Plancks. Alle ganzzahligen Gesetze der Spektrallinien und der Atomistik fließen letzten Endes aus der Quantentheorie. Sie ist das geheimnisvolle Organon, auf dem die Natur die Spektralmusik spielt und nach dessen Rhythmus sie den Bau der Atome und der Kerne regelt." Es ist, wie wenn

Keplers Suchen nach den Harmonien im Kosmos, geleitet von dem musikalischen Gefühl für die Schönheit der richtigen Proportion im Sinne der Philosophie der Pythagoräer, sein „geometria est archetypus pulchritudinis mundi" (die Geometrie ist das Urbild der Schönheit der Welt), hier wiederklingen würde. Und wie wohl verstand es Sommerfeld, sein nie versagendes Gefühl für die richtige Proportion und für das Harmonische auf seinen großen Schülerkreis zu übertragen! Es war in den Jahren vor der Aufstellung der neuen Quantenmechanik, als unter den jüngeren Physikern der (die Reklame einer damals bekannten optischen Firma abwandelnde) Spruch von Mund zu Mund ging: „Sind's ganze Zahlen — geh' zu Sommerfeld."

Durch Vergleich der aufeinanderfolgenden Auflagen seines Buches seit der ersten Auflage 1919 bis zur endgültigen Form des „wellenmechanischen Ergänzungsbandes" 1939 läßt sich die Entwicklung der Theorie des Atombaues und der Spektrallinien während dieser zwanzig Jahre in allen Einzelheiten verfolgen. Wir können hier nur die wichtigsten Marksteine dieser Entwicklung kurz erwähnen. Die Ähnlichkeit der Erdalkalifunkenspektren mit den Alakalibogenspektren führt Sommerfeld gemeinsam mit Kossel (11) zur Aufstellung des „spektroskopischen Verschiebungssatzes". Später wurden die Ausnahmen von diesem Satze wichtig bei denjenigen Elementen, wo eine innere Elektronenschale in Ausbildung begriffen ist. Die Arbeit an der Termdarstellung (Energieniveaus im Magnetfeld) beim anomalen Zeemaneffekt führt Sommerfeld zur Formulierung des „magnetooptischen Zerlegungssatzes" für die Rungeschen Nenner (12), dem bald darauf die Einführung der „inneren Quantenzahl" j und ihrer Auswahlregeln für Dublett- und Tripletspektren folgte (13). Beide Arbeiten wurden weitergeführt durch wesentliche Beiträge von A. Landé, dem zum erstenmal die Termdarstellung des anomalen Zeemaneffektes vollständig gelang, und der auch die Werte der inneren Quantenzahl, die bald als Quantenzahl des resultierenden Impulsmomentes gedeutet wurde, für die Singuletterme ermittelte. An seine früheren Arbeiten über die Voigtsche Theorie des anomalen Zeemaneffektes anknüpfend, gelang Sommerfeld die quantentheoretische Umdeutung dieser Theorie, und damit die formelmäßige Darstellung der Lage der Energieniveaus im äußeren Magnetfeld für alle Terme der Dublettspektren, und zwar für die ganze von Paschen und Back entdeckte magnetooptische Verwandlung von schwachen bis zu starken Feldern (14). Auch diskutierte er die Beziehung des spektroskopischen Materiales des Zeemaneffektes zum Paramagnetismus (15). Nach der experimentellen Auffindung der Multiplets konnte er leicht seine dritte Quantenzahl j auch diesen Termen zuordnen (16). Von größter Wichtigkeit für die Entwicklung der Theorie war es, als sich Sommerfeld den Fragen der *Intensität der Spektrallinien* zuwandte, nachdem die Utrechter Messungen auch hier durch ganze Zahlen bestimmte Regelmäßigkeiten an den Tag gebracht hatten. Auf Grund dieser Messungen gelang es Sommerfeld's Schüler Hönl (17) und unabhängig von diesem Goudsmit und Kronig (18) die quantitativ richtige Präzisierung der Formeln zu erraten, die Sommerfeld und Heisenberg (19) früher als aus dem Korrespondenzprinzip folgende Abschätzung hergeleitet hatten. Ähnlich konnten Sommerfeld und Hönl zugleich mit Russell und Kronig die richtigen Formeln für die Intensitäten der Multiplettlinien erraten (20).

Damit war der Boden vorbereitet für die Quantenmechanik des Sommerfeldschülers Heisenberg, der den Kalkül der Matrixmultiplikation als den geeigneten Schlüssel erkannte für eine quantitative Übersetzung der klassischen Mechanik in eine rationelle Quantenmechanik, was Bohrs Korrespondenzprinzip zwar angestrebt hatte, aber nicht durchführen konnte. In dieser Quantenmechanik wird nunmehr eine harmonische Schwingungskomponente wirklich einem Paar von stationären Zuständen zugeordnet. Durch dieses Aufgeben des mechanischen Bildes — für einen einzigen stationären Zustand gibt es keinen zeitlichen Ablauf — wird die früher erwähnte peinliche Frage nach den einzusetzenden Werten der mechanischen Umlauffrequenzen hinfällig, da ja der letztere Begriff aus der Theorie nun völlig eliminiert ist.

In diese Zeit der Abklärung der Grundprinzipien der neuen Quantenmechanik fallen Beiträge Sommerfelds, die nicht die Spektren, sondern die Elektronentheorie der Metalle betreffen. Als ich die auf dem Ausschließungsprinzip fußende Fermische Statistik auf den Paramagnetismus der Metalle anwandte, erweiterte Sommerfeld, unternehmender als ich, den Anwendungsbereich der Theorie sogleich auf andere Eigenschaften der Metalle, wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit (Konstante des Wiedemann-Franzschen Gesetzes) und die thermoelektrischen Erscheinungen (21). Hier eröffnete sich ein neues, weites Gebiet für die Quantenmechanik, über das man in dem Handbuchartikel von Sommerfeld und Bethe (22) eine zusammenfassende Darstellung findet.

In die prinzipiellen Diskussionen über Heisenbergs Unsicherheitsrelationen sowie über Kausalität und Wahrscheinlichkeit, die Schrödingers Aufstellung seiner berühmten Wellengleichung folgten, hat Sommerfeld selbst nicht eingegriffen. Doch fand er in der wellenmechanischen Form der neuen Quantentheorie ein reichliches Anwendungsgebiet vor für die ihm so wohlvertrauten mathematischen Methoden der Integration der partiellen Differentialgleichungen und der Eigenwertprobleme. Man findet diese in Sommerfelds wellenmechanischem Ergänzungsband zusammengefaßt. Dort findet man auch die aus den Diracschen Spinorgleichungen für das Elektron folgende Theorie der relativistischen Feinstruktur der Spektren von Atomen mit einem Elektron ausführlich dargestellt. Es ist erstaunlich, wie Sommerfelds ursprüngliche Formel für die Energieniveaus von 1916 auch aus dieser neuen, dem Elektronenspin Rechnung tragenden Theorie abgeleitet werden kann. Dabei ergibt sich allerdings ein wichtiger Unterschied in den Auswahlregeln gegenüber der alten Theorie, der damit zusammenhängt, daß der Elektronenspin auch bei den Atomen mit einem einzigen Elektron eine Verdoppelung der Anzahl der Energieniveaus zur Folge hat. Diese Verdoppelung war der Aufmerksamkeit der Physiker früher entgangen, da bei diesen Atomen je zwei Niveaus, die nur durch das Vorzeichen der Diracschen Quantenzahl unterschieden sind, zusammenfallen.

Nach der Diracschen Theorie sollte dieses Zusammenfallen vollständig sein. Seit etwa einem Jahr hat hier eine bedeutsame neue Entwicklung eingesetzt, an der bereits mehrere experimentelle und theoretische Physiker beteiligt sind. Die Verfeinerung der Meßtechnik mit Kurzwellen in den Vereinigten Staaten ermöglichte durch Messung der Linien des H-Atoms, die Übergängen zwischen Termen gleicher Hauptquantenzahl entsprechen, die Feststellung, daß diese von der Diracschen Theorie geforderte Entartung durch eine kleine Verschiebung der S-Terme nach oben aufgehoben ist. Später wurde durch gewöhnliche spektroskopische Messungen ein analoger

Effekt für die Terme des ionisierten Heliums nachgewiesen. Man kann wohl sagen, daß die Quantenelektrodynamik bei richtiger Interpretation eine Deutung dieses Effektes erlaubt. Es darf aber nicht vergessen werden, daß wir uns hier wegen der bekannten Divergenzen in den aus der Quantentheorie der Wellenfelder folgenden Resultaten bereits außerhalb der Reichweite einer logisch abgeschlossenen Theorie befinden, wo man wieder auf das Erraten der richtigen Endformeln angewiesen ist. Die Kleinheit dieser neuen Effekte beruht auf der Kleinheit der sogenannten Feinstrukturkonstante, die oft mit Sommerfelds Namen verbunden wird, da ihre fundamentale Bedeutung erst durch dessen Theorie der Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren von 1916 deutlich zutage trat. Die theoretische Deutung ihres numerischen Wertes ist eines der wichtigsten noch ungelösten Probleme der Atomphysik.

Sommerfelds eigene wissenschaftliche Schöpfungen bilden nur den einen Teil seines Wirkens. Der andere Teil ist seine eindrucksvolle, erfolgreiche Tätigkeit als Lehrer. Wie kaum ein zweiter Forscher inspirierte er in München einen ständig anwachsenden Kreis von Schülern. Dieser über viele Länder diesseits und jenseits des Atlantik verbreitete Schülerkreis, zu dem auch ich mich dankbar zählen darf, sorgt dafür, daß die geistige Tradition, die Sommerfeld uns vermittelt hat, an die akademische Jugend und damit an die Nachwelt weitergegeben wird. Diese Tradition geht auf Sommerfelds Lehrer Felix Klein und damit auch auf Riemann zurück. Enthält doch das großangelegte Buch über die Theorie des Kreisels, das Sommerfeld zusammen mit Klein herausgab, auch die „Cayley-Kleinschen Drehungsparameter", die für die Theorie der Spinoren und daher auch für Diracs Wellengleichungen des Elektrons so wichtig geworden sind. Nicht nur bei den ganzen Zahlen werden sich Sommerfelds Schüler stets zu Hause fühlen, sondern auch in der komplexen Ebene, die er so gerne bei der Auswertung der Phasenintegrale und bei der Diskussion der Lösungen partieller Differentialgleichungen benutzte.

Gerade aus dem Beispiel Keplers wissen wir, daß das spezielle, auf ganzzahlige Proportionen eingestellte Harmoniegefühl selbst als Teil zu einem größeren Ganzen in die richtige Proportion gebracht werden muß: zum fortschreitenden Prozeß der Erkenntnis. Während Kepler die begriffliche Klärung der „discorsi" Galileis und die Deutung seiner eigenen Gesetze in Newtons „principia" nicht mehr erlebt hat, konnte Sommerfeld an der Einordnung der von ihm gefundenen Harmonien in das neue Begriffssystem der Quanten- oder Wellenmechanik selbst mitwirken. Er ist wohl auch glücklicher als Kepler in den äußeren Bedingungen seines Lebens, wenn es ihm nach Vollendung seines 80. Lebensjahres nun vergönnt ist, seine durch lange Jahre gehaltenen Vorlesungen ruhig in druckfertige Form zu bringen. Ich würde nicht zögern, über Sommerfelds Werke in einem weiteren Sinne den Titel von Keplers Hauptwerk zu setzen: Harmonices mundi.

Eingegangen am 23. August 1948.

Literatur.

(1) Bericht über den Solvay-Kongreß 1911 in Brüssel. — (2) Sommerfeld, A., Gött. Nachrichten, math.-phys. Klasse (1914. — (3) Sommerfeld, A., Sitzungsber. der Münchener Akad. S. 425, 459 (1915), S. 131 (1916); Ann. d. Phys. **51**, 1 und 125 (1916 „Zur Quantentheorie der Spektrallinien". — (4) Epstein, P., Phys. ZS, **17**, 148 (1916); Ann. d. Phys. **50**, 489; **51**, 168 (1916). — (5) Schwarzschild, K., Berl. Akad. Ber. S. 548 (1916). Vgl. als Ergänzung auch J. M. Burgers, Diss., Haarlem (1918). — (6) Planck, M., Verh. d. deutschen phys. Ges. **17**, 407 und 438 (1915); Ann. d. Phys. **50**, 385 (1916). — (7) Bohr, N., D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, naturvidensk, og math. Afd, 8. Raekke IV, 1: Teil I u. II (1918). In deutscher Übersetzung durch P. Hertz erschienen mit dem Titel „Über die Quantentheorie der Linienspektren", Braunschweig (1923) — (8) Sommerfeld, A., Phys. ZS **17**, 491 (1916): „Zur Theorie des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien, mit einem Anhang über den Starkeffekt". — (9) Debye, P., Phys. ZS **17**, 507 (1916). — (10) Sommerfeld, A., „Atombau und Spektrallinien", Verlag Vieweg, Braunschweig: 1. Aufl. (1919); 2. Aufl. (1920); 3. Aufl. (1922); 4. Aufl. (1924); „Wellenmechanischer Ergänzungsband" (1929); 5. Aufl., 1. Band (1931); 2. Band (1939). — (11) Sommerfeld, A., und Kossel, W., Verh. d. deutschen phys. Ges. **21**, 240 (1919): „Auswahlprinzip und Verschiebungssatz bei Serienspektren". — (12) Sommerfeld, A., Naturwissenschaften **8** 61 (1920): „Ein Zahlenmysterium in der Theorie des Zeemaneffektes". — (13) —, Ann. d. Phys. **63**, 221 (1920): „Allgemeine spektroskopische Gesetzmäßigkeiten, insbesondere ein magnetooptischer Zerlegungssatz'. — (14) —, ZS f. Phys. **8**, 257 (1622); „Quantentheoretische Umdeutung der Voigtschen Theorie des anomalen Zeemaneffektes vom D-Linientypus". — (15) —, Phys. ZS **24**, 360 (1923); „Spektroskopische Magnetonenzahlen" ZS. f.Phys. **19**, 221 (1923): „Zur Theorie des Magnetons". — (16) —, Ann. d. Phys. **70**, 32 (1923): „Über die Deutung verwickelter Spektren (Mangan, Chrom usw.) nach der Methode der inneren Quantenzahlen". Ann. d. Phys. **73**, 209 (1924): „Zur Theorie der Multiplets und ihrer Zeemaneffekte". — (17) Hönl, H., ZS f. Phys. **31**, 340 (1925). — (18) Goudsmit, S., und Kronig, R., Naturw. **13**, 90 (1925). — (19) Sommerfeld, A., und Heisenberg, W., ZS f. Phys. **11**, 131 (1922): „Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten". — (20) Sommerfeld, A., und Hönl, H., Berl. Ber., phys.-math. Klasse S. 141 (1925): „Über die Intensität der Multiplettlinien". — Russel, H. N., Nature **115**, 835 (1925); Proc. Nat. Ao. **11**, 314 u. 322 (1925). — Kronig, R., ZS f. Phys. **31**, 885 (1925). — (21) Sommerfeld, A., Naturw. **15**, 825 (1927); ZS f. Phys. **47**, 1 (1928): „Zur Elektronentheorie der Metalle". — (22) Handbuch d. Physik, Verlag Springer, Berlin, Bd. XXIV/2, 2. Aufl. p. 333—620 (1933): Sommerfeld, A., und Bethe, H., „Elektronentheorie der Metalle". Das erste Kapitel dieses Berichtes ist von Sommerfeld selbst verfaßt.

Die Milchstraße als Spiralnebel[1]).

Von Diedrich Wattenberg.

Sonne und Erde sind Bürger eines gigantischen Sternenreiches, das wir schlechthin als Milchstraßensystem bezeichnen. Generationen von Astronomen haben sich bemüht, über das innere und äußere Bild dieses Weltsystems und seine Beziehungen zu wesensverwandten Gebilden im Raume tiefere Einsichten zu erlangen. Allein die Schwierigkeiten, die sich einem solchen Beginnen hartnäckig entgegenstellten, ließen doch nur ganz allmählich eine Lichtung der zahlreichen Rätsel und Geheimnisse erwarten, von denen das hier gestellte Problem umfangen war. Immer befand und befindet sich der Astronom in seiner Stellung auf der Erde in derselben Lage wie der Geologe, der in Stollen und Schächten im Inneren des Gebirges die Lagerung und Faltung der Erdschichten studiert und nun die Aufgabe zugewiesen erhält, aus der Gesteinsschichtung eindeutige Rückschlüsse auf das Außenbild der Bergwelt zu gewinnen. Ein solcher Vergleich erscheint vermessen. Und doch kennzeichnet er die Verhältnisse im Sternsystem in treffender Weise.

I. Die Milchstraße als Welteninsel.

Unter den kosmologischen Hypothesen des 18. und 19. Jahrhunderts verdient an erster Stelle die Welteninseltheorie von W. Herschel (1) Erwähnung, in der er eine Analogie zwischen der Milchstraße und den außergalaktischen Nebeln herzustellen versuchte und darüber hinaus die Meinung vertrat, daß die Milchstraßenwelt in ihrer Ebene eine gewaltige

[1]) Vorgetragen auf der Arbeitstagung deutscher Volkssternwarten in der Archenhold-Sternwarte zu Berlin-Treptow am 6. April 1948.

Ausdehnung besitze und sämtliche am Himmel wahrnehmbaren Erscheinungen umschließe. Beide Möglichkeiten — Welteninsel und allumfassendes Weltsystem — haben seither in mehr oder weniger gewandelter Weise das astronomische Weltbild bis ins 20. Jahrhundert hinein beeinflußt. In den vergangenen 20 Jahren waren es namentlich die Arbeiten von H. D. Curtis, K. Lundmark und E. Hubble über die Natur der Spiralnebel, die der Welteninselidee besonderen Nachdruck verliehen, während die Arbeiten von H. Shapley (2) über ein supergalaktisches System der Milchstraße (1930) dem Gedanken eines umfassenden, übergeordneten kosmischen Weltkomplexes neue Impulse gaben, so daß die Milchstraßenwelt zeitweise weniger einem Einzelsystem als vielmehr einem außergalaktischen Nebelhaufen zu entsprechen schien. Schließlich hat aber die endgültige Sicherung der Entfernungsbestimmungen bei den Spiralnebeln und die Entrückung dieser Objekte in Weiten bis zu 150 Millionen Parsec (1 Parsec =3,24 Lichtjahre) der Inseltheorie sowohl hinsichtlich der Milchstraße als auch in Bezug auf die außergalaktischen Nebel den beherrschenden Vorrang geschaffen.

Über den inneren Aufbau der Milchstraße hat die Stellarstatistik (3) in schrittweisem Vorgehen bestimmte Feststellungen treffen können, indem sie aus Sternzählungen ein Bild der allgemeinen Sternverteilung und der Sterndichtigkeiten entwarf. Der erste imponierende Eindruck in dieser Beziehung war die ständige Zunahme der Sternzahlen mit sinkender Sternhelligkeit, aber doch mit der Einschränkung, daß das Zunahmeverhältnis der Sternzahlen von einer Größenklasse zur anderen nicht konstant blieb. Denn während die Zahl der Sterne in den Helligkeitsstufen 6^m bis 7^m im Verhältnis 1 : 2,8 ansteigt, so entspricht dem Größenintervall 20^m bis 21^m nur noch ein Verhältnis von 1 : 1,8. Daneben traten in diesen Verhältniszahlen zwischen der Milchstraßenebene und den Milchstraßenpolen unverkennbare Gegensätze hervor, die keinen Zweifel daran ließen, daß die Sternansammlung der Milchstraße nach außen hin begrenzt war. Diese Erkenntnis belebte die Vorstellung einer Sterninsel von neuem, so daß sich aus den Sternzählungen, besonders durch die Forschungen von H. Seeliger, C. V. L. Charlier, und K. Schwarzschild, das schematische Bild eines stark abgeflachten Sternsystems herausschälte, dem J. C. Kapteyn vor 30 Jahren eine vorläufige Abrundung gab, indem er folgerte, daß dort, wo die Sterndichtigkeit auf 0.01 des Mittelwertes abgesunken ist, die äußeren Grenzen der Sternenwelt sichtbar zu werden beginnen. Das sich daraus ergebende Bild des Sternsystems, dem nach Kapteyn 47 Milliarden Sterne angehören sollten, schien sich in Richtung zur Milchstraßenebene 16 000 Parsec und senkrecht dazu (zum galaktischen Pol) 3000 Parsec weit auszudehnen.

Ein weiterer Schritt bedeutete die Entdeckung von Delta-Cephei-Sternen in den Kugelsternhaufen und die daraufhin von H. Shapley (1918) durchgeführte Bestimmung der räumlichen Verteilung der Kugelsternhaufen, die sich als weit außerhalb der Grenzen des Kapteynschen Sternsystems liegend erwiesen und dieses gewissermaßen gerüstartig umschlossen. Damit entstand der Begriff eines noch größeren Weltsystems, das sich aus mehr oder weniger in sich abgeschlossenen Sternwolken aufbauen und einen Durchmesser von etwa 60 000 Parsec aufweisen sollte. In diesem Weltsystem ordneten sich die Sterne in einer flachen Mittelschicht an, in welcher das Kapteynsche Sternsystem mit unserer Sonne nur die Bedeutung einer „lokalen" Sternwolke behielt.

Die einzige Gewißheit, die sich mit diesem Bilde sicher verknüpfen ließ, war seine starke Abplattung und eine sehr exzentrische Stellung der Sonne zum Milchstraßenzentrum, das in Richtung zum Sternbild Sagittarius (galaktische Länge = 325°) gefunden wurde.

Obwohl unsere Kenntnisse von der Sternverteilung insbesondere durch die Arbeiten an Kapteyns „Plan of selected areas" eine weitgehende Vervollständigung und Vertiefung erfahren haben, so sind sie doch in mancherlei Beziehung stark problematisch geblieben, da wir mit Sicherheit nicht einmal sagen können, ob die Sternzahlen in der Umgebung der Sonne (bis zu 1000 Parsec) zu- oder abnehmen. Das Haupthindernis bildet hier die interstellare Absorption. Ihre ungenügende Berücksichtigung führt zu der Vorstellung einer nach allen Seiten gleichmäßig absinkenden Sterndichte, wie dies durch die allgemeinen Ergebnisse der Stellarstatistik verdeutlicht wird. Indessen greift bei einer scharfen Berücksichtigung der lichtschwächenden Wirkung eines absorbierenden Mediums sehr schnell eine gewisse Unsicherheit um sich, da die alsdann hervortretenden Möglichkeiten eine mehrfältige Entscheidung zulassen. Eine geringe Absorption vermag die angedeuteten Verhältnisse einer in der Sonnenumgebung mit der Entfernung abnehmenden Sterndichte nicht wesentlich zu verändern. Bei Annahme einer stärkeren Lichtschwächung verkehren sich die Dinge jedoch genau in das Gegenteil: Die Sterndichte nimmt mit wachsender Distanz nicht mehr ab, sondern schwillt schnell an! In diesem Falle erscheint die Sonne nicht mehr in einer sternreichen, sondern sternarmen Umgebung. Beide Möglichkeiten stehen gegenwärtig zur Diskussion (4).

Übertragen wir die aus solchen Forschungen hergeleiteten Ergebnisse auf Shapleys Milchstraßensystem, so ändern sich die ursprünglichen Größen in einem recht erheblichen Maße (Tabelle 1). Die hier mitgeteilten Durchmesserwerte der Milchstraße beruhen auf einer neueren Veröffentlichung (1944) von W. Baade (5); die übrigen Daten sind einer Darstellung von W. Becker (6) entnommen.

Tab. 1. *Größenverhältnisse des Milchstraßensystems.*

Durchmesser des Systems der Kugelsternhaufen	50000 Parsec
Durchmesser der Milchstraßenebene	24000 „
Durchmesser in Richtung zum gal. Pol.	(4000) „
Entfernung der Sonne vom gal. Zentrum	10000 „
Entfernung der Sonne von der gal. Ebene	15 „
Abplattungsverhältnis	1 : 6
Richtung zum Milchstraßenzentrum	325° gal. Länge
Gesamtmasse der Milchstraße (Sonne = 1)	$2{,}5 \cdot 10^{11}$
Massendichte pro Kubikparsec	0,1 ⊙
Absolute Massendichtigkeit	$7 \cdot 10^{-24}$ g/cm³

Es bleibt nun die Frage, was sich über die äußere Gestalt der Milchstraße aussagen läßt und wie sie sich einem Beobachter in den Tiefen des Weltalls zeigen wird.

Ernsthafte Versuche in dieser Richtung wurden bereits um die Jahrhundertwende und später von C. Easton (7) unternommen, der aus seinen Untersuchungen den Schluß zog, daß die Milchstraße einem gewaltigen Spiralnebel gleiche, dessen Kern im Cygnus liege (Fig. 1). Als dann von 1924 an die Auflösung mehrerer Spiralnebel in einzelne Sterne und bald hernach die Entdeckung von Veränderlichen und Novae in ihnen gelang, fand damit auch die Natur des Milchstraßensystems eine weitgehende Klärung, da mit diesem damals sehr beachtlichen Fortschritt der Charakter der Spiralnebel als ferne Sternsysteme außer jeglichem Zweifel erschien und infolgedessen einer Koordinierung der Milchstraße als analoges Weltsystem keine wesentlichen Gründe mehr entgegenzuhalten waren. Dennoch tauchten

immer wieder Bedenken auf, die nicht zu übersehen waren. Das lag vor allem daran, daß das Beobachtungsmaterial zu einer morphologischen Klassifizierung des „Milchstraßennebels" noch nicht ausreichte, zumal die Größenverhältnisse des Milchstraßensystems durchaus nicht zugunsten der Weltinsel- oder Spiralnebeltheorie sprachen. So wies der Andromedanebel (*M* 31) allenfalls einen Durchmesser von 13 000 Parsec aus, während der Dreiecksnebel (*M* 33) noch kleiner war und nur einen Durchmesser von 4300 Parsec besaß, denen damals im galaktischen System 65 000 und später 30 000 Parsec gegenüberstanden. Aus diesem erheblichen Gegensatz folgte, daß für die Milchstraße der Begriff eines „Weltenkontinents" eher zutreffe, während für die Spiralnebel die Idee der „Welteninsel" angemessen blieb. Heute sind diese Gegensätzlichkeiten weitgehend gemildert, wodurch die Annahme, unsere Milchstraße sei ein den außergalaktischen Nebeln analoges Spiralsystem, zunehmend an Überzeugungskraft gewonnen hat.

Neben den Arbeiten von Easton verdienen die Untersuchungen von F. H. Seares (1920) Erwähnung, der sich anfangs vergeblich bemühte, auf dem Wege der Berechnung von Flächenhelligkeiten aus den von J. C. Kapteyn und P. van Rhijn ermittelten Dichtefunktionen der Milchstraßensterne zu einer Lösung der offenen Frage zu gelangen, indem er sich vorstellte, wie die Anordnung der Sterne von einem sehr entfernten Punkt in Richtung zum galaktischen Pol gesehen werden würde. Später (1928) trat in seinen erneut angestellten Erwägungen die Spiralstruktur deutlicher hervor, und zwar mit dem Ergebnis, daß die Milchstraßenspirale einen zwischen 60 000 und 90 000 Parsec messenden Durchmesser besitze und in ihrem äußeren Verhalten dem Anblick des Dreiecksnebels M 33 nahekomme.

Andererseits ließen auch theoretisch-dynamische Überlegungen eine Lösung des vorliegenden Problems erwarten. Der Angelpunkt dazu lag in der Rotationsfrage. Denn im Zusammenhang mit der Bewegung der Sterne und der Abplattung des Sternsystems tauchte sehr bald der Gedanke auf, daß ebenso wie bei den Spiralnebeln eine Rotation der Milchstraße um eine zur galaktischen Ebene senkrecht stehende Achse wahrscheinlich sei. In diesem Sinne erwies dann das vorliegende Beobachtungsmaterial, daß sich die Rotation der Milchstraße an der Stelle der Sonne mit einer Geschwindigkeit von 285 km/sec vollzieht und ein vollständiger Umschwung $220 \cdot 10^6$ Jahre erfordert. Da andererseits eine Rotation nicht von selbst entstanden sein kann, sprach Sir J. Jeans (8) im Zuge seiner kosmogonischen Untersuchungen den Gedanken aus, daß unser Milchstraßensystem aus einem Nebel hervorgegangen sein müsse oder sein Bau gar noch derart sei, daß es auch jetzt noch einem Nebel gleichzusetzen wäre, wenn wir es aus so großen Entfernungen sehen könnten, in denen wir die übrigen Sternnebel erblicken. Dabei dachte sich Jeans die Herausbildung der Spiralformen so, daß von einer

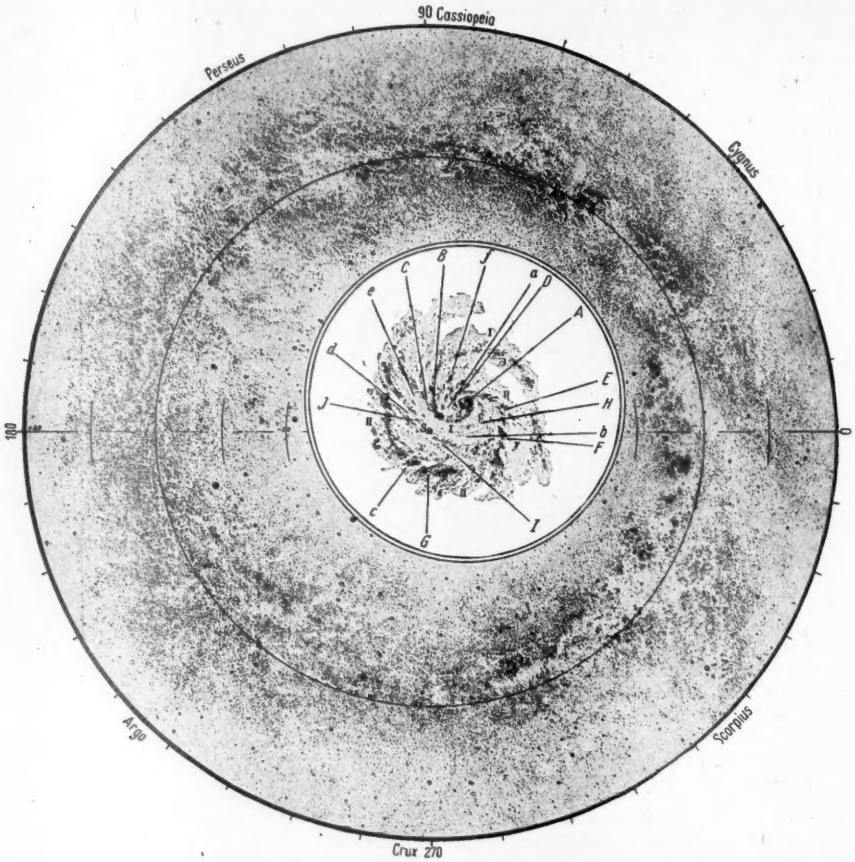


Fig. 1. Die Spiralstruktur der Milchstraße nach Easton.

gasförmigen amorphen Zentralmasse Spiralwindungen ausgingen, die im Wandel der Entwicklung in Sterne zerfallen sind.

Im Zusammenhang hiermit gewinnen ferner theoretische Untersuchungen von B. Lindblad (9) an Bedeutung, zumal nach der Rotationstheorie zu erwarten wäre, daß sich ein hoher Anteil der Materie in den äußeren Regionen des Sternsystems auf annähernd kreisförmigen Bahnen in der Milchstraßenebene bewege. „In einem sehr abgeplatteten System ist aber die Kreisbahn", wie Lindblad hervorhebt, „am Rande asymtotisch zu gewissen Spiralbahnen außerhalb des Systems, deren maximale Entfernung mit dem Abplattungsgrad des Systems erheblich wächst. Eine kleine Herausführung eines Sterns, der von Anfang an eine Kreisbahn nahe dem Rande verfolgt, außerhalb des Randes wird genügen, um den Stern in eine Spiralbahn zu zwingen." Nun werden es die Unterschiedlichkeiten in den Anfangsgeschwindigkeiten mit sich bringen, daß die Sterne verschiedenen Bahnen folgen, so daß ein homogener Nebelarm nicht wahrnehmbar bleiben kann, sondern lediglich ein ausgehender Ast. Das würde besagen, daß die Spiralform in gewissem Sinne ein periodisches Phänomen darstellt. Einem solchen Schema lassen sich aber nur die Eigenschaften der Nebel mit schwachen regulären Nebelarmen angleichen, wie dies bei dem Spiralnebel *M* 81 im Großen Bären zutrifft, während sich der ausgeprägte Charakter eines Spiralsystems nach dem Beispiel des Jagdhundenebels *M* 51 damit nur schwerlich in Gleichklang bringen lassen würde. Das heißt, daß insofern nur für die Außenbereiche der Milchstraße eine Spiralform wahrscheinlich wäre und in der stark verdichteten Zentralregion, die $^4/_5$ der Masse des Milchstraßensystems, nämlich $2 \cdot 10^{11}$ Sonnenmassen, umschließt, eine solche Herausbildung noch zweifelhaft bleibt. Dieses scheint durch neue Beobachtungsergebnisse in der Tat entschieden zu sein.

Vorerst sei noch eine weitere Hypothese von K. Lundmark (1930) erwähnt, nach der die Milchstraße aus zwei Teilsystemen, nämlich einem Lokalsystem und dem hinter dichten Wolken von Sternen und Dunkelnebeln verborgenen Sagittariussystem, aufgebaut sein sollte. Im Zusammenhang damit unterstrich er die mögliche Verwandtschaft der Kugelsternhaufen mit den (damals noch nicht auflösbaren) außergalaktischen elliptischen Nebeln, deren grundsätzliche Unterscheidungsmerkmale jedoch, wie wir heute wissen, durch die sehr erheblich voneinander abweichenden Durchmesser bestimmt werden, die bei den größten Kugelsternhaufen 100 Parsec, bei den elliptischen Nebeln aber 800 bis 1100 Parsec betragen (10). Außerdem ist die Verschiedenartigkeit der mittleren Massendichte bezeichnend, die in Kugelsternhaufen 40- bis 100mal größer ist als in einem elliptischen Nebelsystem.

Endlich ist noch eine Deutung von R. J. Trümpler (1930) zu nennen, der aus dem Verhalten der offenen Sternhaufen zu einem Milchstraßenbild zu kommen versuchte. Trümpler (11) identifizierte die Milchstraße gleichermaßen mit einem Spiralnebel, dessen Arme (vom Nordpol der Milchstraße gesehen) rechts herum gewunden sein sollten, dem sich aber die Kugelsternhaufen nicht ohne weiteres einfügten. Diese Hypothese verlor in dem Augenblick an Wahrscheinlichkeit, als das Problem der interstellaren Absorption einer Lösung nähergebracht wurde, Hubble (1932) die Verteilung von Kugelsternhaufen im Andromedanebel entdeckte und wenig später von Stebbins und Whitford (1934) auf photoelektrischem Wege die tatsächliche Ausdehnung des Andromedanebels zu 30 000 Parsec gefunden wurde, so daß die Größenunterschiede zwischen Milchstraße und Andromedasystem weitgehend verschwanden. Neuerdings (1941) haben Isophotenmessungen von R. C. Williams und W. A. Hiltner (12) auf Negativen, die Hubble mit dem Schmidt-Teleskop des Mount-Palomar-Observatoriums hergestellt hatte, den Durchmesser des Andromedanebels auf 24 400 Parsec verbessert, so daß damit eine gute Übereinstimmung von dem von Baade angegebenen Milchstraßendurchmesser erzielt ist, obwohl von Baade (nach brieflicher Mitteilung 1947) der wahre Durchmesser des Andromedasystems trotzdem nur mit 20000 Parsec angenommen wird. Immerhin ist dadurch die lange bemerkte Diskrepanz zwischen dem Milchstraßensystem und den Spiralnebeln nahezu beseitigt.

Entscheidendes Material zur *Strukturfrage der Milchstraße* hat B. J. Bok (13) in seinen Untersuchungen über die Verteilung der Sterne im Raume vorgelegt (1937). Er fand die Dichtigkeit der Sterne unter Berücksichtigung einer Absorption von $0{,}4^m$ pro 1000 Parsec mit zunehmender Entfernung von der Sonne allgemein im Abnehmen begriffen, nicht aber in Richtung zu den Sternbildern Carina und Cygnus. In beiden Bereichen, die sich am Himmel gegenüberliegen, bleibt nämlich die Sterndichtigkeit in dem in Sonnennähe wahrgenommenen Umfang erhalten, so daß hier über die Sonne hinweg Gebiete mit gleichmäßig hohen Sterndichten ineinander überzugehen scheinen. In dieser hier zutage tretenden, offenbar langgestreckten und schmalen Zone erblickt Bok greifbare Anzeichen für das Vorhandensein eines Spiralarms der Milchstraße, dessen sternreiches Inneres unsere Sonne hier umfängt. Damit dürfte auf empirischer Grundlage vermutlich der erste Nachweis für die Aufgliederung der Milchstraßenebene in Spiralarme erbracht sein.

Ein damit verwandtes Ergebnis wurde von F. Becker (14) bei der Bearbeitung des Sternmaterials der Potsdamer Spektraldurchmusterung des Südhimmels gewonnen (1938), das sich auf die große zwischen 240° und 260° gal. Lge. gelegene Sternwolke (Crux und Carina) stützt und ebenso den Gedanken nahelegt, hier dem Stück einer Spiralwindung der Milchstraße gegenüberzustehen, besonders da die „Zugrichtung quer zu der Richtung nach dem galaktischen Zentrum (327° Länge) verläuft".

Nach einer Untersuchung (1945) von D. B. McLaughlin (29) über die räumliche Verteilung der Novae und ihre Projektion auf die Milchstraßenebene hat sich ferner die Herausbildung eines Streifens mit größerer Novahäufigkeit gezeigt, worin möglicherweise weitere Andeutungen auf einen darin sichtbar werdenden Spiralarm der Milchstraße gegeben werden.

Daß andere Beobachtungsgrundlagen (Sternzählungen) eine zum Teil völlig entgegengesetzte Interpretierung zulassen, haben Untersuchungen von J. H. Oort (1939) erwiesen, wonach sich die Sonne nicht im Innern eines sternreichen Spiralarms, sondern in einem auffallend sternarmen Gebiet zwischen zwei derartigen Spiralwindungen aufhält. Der Grund für eine derartige Schlußfolgerung liegt in der unterschiedlichen Berücksichtigung der interstellaren Absorption. In demselben Maße, wie sternreiche und sternarme Felder am Himmel ineinander verzahnt erscheinen, trifft dieses ebenso für den Verlauf der Nebelzahlen zu, allerdings mit dem Unterschied, daß die Gegensätzlichkeiten in den Sternfeldern nur die im Vordergrund lagernde Dunkelmaterie erfaßten, während in dem Verhalten der außergalaktischen Nebel ein Eindruck von der gesamten im Milch-

straßensystem wirksamen Absorption hervortritt. Während Bok und andere Forscher von einer gleichmäßigen Verteilung der absorbierenden Materie symmetrisch zur Milchstraßenebene ausgingen, greift das von Oort angewandte Verfahren darüber hinaus, da es einerseits eine strengere Lokalisierung der Absorptionsbereiche anstrebt und andererseits durch ein genaues Studium der Nebelverteilung in der Nähe des Milchstraßenbandes die bestehenden Unregelmäßigkeiten eindrucksvoll herausstellt. Stellenweise erreicht die Absorption eine lichtauslöschende Wirkung von $2{,}5^m$; allein das verblüffende Ergebnis dieser sorgfältigen Untersuchungen besteht darin, daß die Sterndichtigkeit in der Umgebung der Sonne sowohl in Richtung zum Milchstraßenzentrum als auch entgegengesetzt mit anwachsender Entfernung größer wird. Diese Erscheinung tritt in einem Querschnitt durch die Milchstraßenebene (Fig. 2) auffällig hervor. Wir sehen darin die Sonne (⊙) zwischen zwei sternreichen Gebieten, innerhalb derer die Zonen mit gleichen Sterndichten durch Isophoten verbunden sind, so daß ein Bild von der Existenz zweier Spiralarme entsteht, die hier im Querschnitt vorliegen.

Fig. 3. Schematische Darstellung des Milchstraßensystems, wie es einem Beobachter außerhalb des galaktischen Raumes erscheinen würde. Die Sonne (durch Pfeile angezeigt) besitzt eine stark exzentrische Stellung. Die dunklen Gebiete in der Längsachse deuten die Lage lichtloser Materie und die Punkte außerhalb der Mittelebene die Anordnung der kugelförmigen Sternhaufen an.

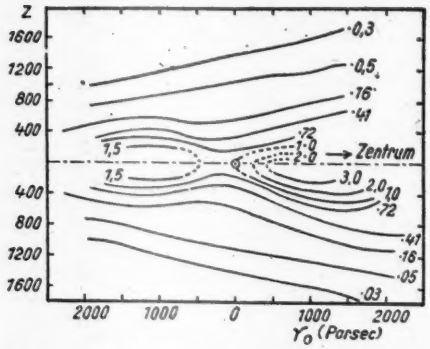


Fig. 2. Schnitt durch das Milchstraßensystem nach Oort. Die Kurven verbinden gleiche Sterndichten, während die beschriebenen Zahlenwerte sich auf die Sterndichte in der Sonnenumgebung als Einheit beziehen.

Damit hat sich die empirische Forschung der Milchstraßenstruktur in einer Weise genähert, die der Spiralform des Sternsystems, die durch Analogieschlüsse ohnehin schon als gesichert gelten durfte, eine bestätigende Festigung verleiht.

(Fortsetzung und Schluß folgt.)

Literatur.

(1) Wattenberg, D., Die Naturwissenschaften, **34**. Jg., H. 6. (1947). — (2) Shapley, H., Harvard Circular Nr. 350 (1930). — (3) Pahlen, E. v. d., Lehrbuch der Stellarstatistik, Leipzig (1937). — (4) Becker, W., Die Himmelswelt, **49**. Jg., S. 81 (1939). — (5) Baade, W., Astrophys. Journ. **100**, S. 147 = Mt. Wilson-Contr. Nr. 697 (1944). — (6) Becker, W., Sterne und Sternsysteme, Dresden 1942. — (7) Easton, C., Astrophys. Journ. **12** (1900), S. 136 und: ebda. **37** (1913), S. 105. — (8) Jeans, J. H., Astronomy and Cosmogonie, Cambridge (1928). — (9) Lindblad, B., Handb. d. Astrophysik, Bd. V/2 (1933) S. 1073. — (10) Müller, H., Die Himmelswelt, **55**. Jg., H. 3/4 (1948). — (11) Trümpler, H. J., Bull. of the Lick Observatory 14, S. 154 (1930). — (12) Williams, R. C. und Hiltner, W. A., Publ. Michigan Obs. **8**, Nr. 7 (1941). — (13) Bok, B. J., The distribution of the stars in space, Chicago (1937). — (14) Becker, Fr., Zeitschr. f. Astrophys. 19 (1939), S. 50 und: Einführung in die Astronomie, 2. Aufl., Leipzig (1947), S. 116.

Über Einschlüsse in Bakterien und ihre Veränderung im Elektronenmikroskop.

Von Hans König und Annelise Winkler.

Infolge der kleinen Elektronenwellenlänge bietet uns das Übermikroskop die Möglichkeit, Objekte aufzulösen, die kleiner sind als 2000 Å (Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops); es versetzt uns damit in die Lage, Einzelheiten im Inneren von Bakterien festzustellen und gegebenenfalls zu analysieren. Als Nachteil müssen wir allerdings Objektveränderungen in Kauf nehmen, die durch die Evakuierung, die Wärme- und ionisierende Wirkung der Elektronen verursacht werden können. Gerade biologische Strukturen werden gegenüber diesen Schädigungen besonders empfindlich sein, wenn man sehr hohe elektronenoptische Vergrößerungen anwendet; wir führen deshalb die folgenden Untersuchungen mit Vergrößerungen durch, die kleiner als 10000fach sind, wollen aber den schädigenden Einfluß der Elektronen auf das Objekt auch bei größeren als zur Abbildung notwendigen Elektronendichten laufend im Auge behalten.

Während die Mikrobiologie auf dem Gebiet der Virusforschung durch elektronenmikroskopische Untersuchungen — erwähnt seien vor allem die Kristallgitterbilder von Wyckoff (1) — eine wesentliche Bereicherung erfahren hat, ist die Bakteriologie bis auf wenige Ausnahmen, wie die serologischen Studien von Mudd (2) und Mitarbeitern, über das erste Stadium der Schaffung eines Bilderatlasses mit mehr oder weniger plastischen Abbildungen nicht wesentlich hinausgekommen.

Über Einschlüsse in Bakterien liegen eine Reihe sich zum Teil widersprechender Arbeiten vor; an Hand eigener Beobachtungen wollen wir versuchen, einige eingehender zu deuten. Fig. 1 zeigt Diphtheriebakterien vom Typ mitis einer sieben Tage alten auf Clauberg-II-Nährboden gewachsenen Kultur. Bemerkenswert sind zweierlei Arten von Einschlüssen: Runde Körnchen, deren Substanz die Elektronen stärker staut als das umgebende Plasma und dünne Nadeln, die im Bakterienleib verteilt liegen. Wir wollen uns zunächst mit der Frage beschäftigen, aus welcher Substanz bestehen die Körnchen, was bedeuten die Nadeln? Fig. 2 zeigt an Diphtheriebakte-

rien vom Typ mitis nach Schrägbedampfung[1]) mit Siliciummonoxyd[2]) die kugelige Gestalt der Einschlüsse eindrucksvoll in ihrer Schattenwirkung. Die Bedampfung wurde unter einem Winkel von etwa 20° zur Präparatfläche durchgeführt. Aus der Länge des Schattens und dem Tangens des Aufdampfwinkels kann man angeben, daß die Körnchen kugelig sind. Auch die weniger polar angeordneten Einschlüsse im Spirillum volutans, das in Fig. 3 nach erfolgter Schrägbedampfung mit Gold zu sehen ist, sollen in diesem Zusammenhang untersucht werden. Das abgebildete Spirillum zeigt übrigens ausgeprägte Geißeln, die teilweise einzeln abgebrochen herumliegen, da von festem Nährboden präpariert wurde.

Wir wollen uns zunächst ausführlich mit den Körnchen beschäftigen: Sie finden sich nicht nur in Diphtheriebakterien, sondern u. a. in Pseudodiphtherie-, Tuberkelbakterien und im Spirillum volutans. Die Beobachtung dieser Körnchen ist nicht neu, sie wurden bereits in den ersten übermikroskopischen Bakterienaufnahmen gesehen. Piekarski und Ruska (8) beschrieben sie in Bact. pyocyaneum, Bact. paratyphi und Bact. proteus. Eine Beziehung

Fig. 1. Diphtheriebakterien, 7 Tage alt, von Claubergnährboden, mit runden und nadelförmigen Einschlüssen. El. opt. 7000 : 1. Gesamtvergrößerung 12000 : 1.

zu kernähnlichen Feulgen-positiven Substanzen wurde in diesen ersten Arbeiten in manchen Fällen für möglich gehalten. Mudd, der gemeinsam mit Polevitzky und Anderson (9) derartige Körnchen in Mykobakterien, Corynebakterien, Vibrionen und Spirochäten gesehen hatte, untersuchte gemeinsam mit Knaysi (10) die Beschaffenheit granulärer Einschlüsse von Staphylokokkus flavocyaneus und Meningokokken. Da diese Körnchen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Säuren und heißem Wasser

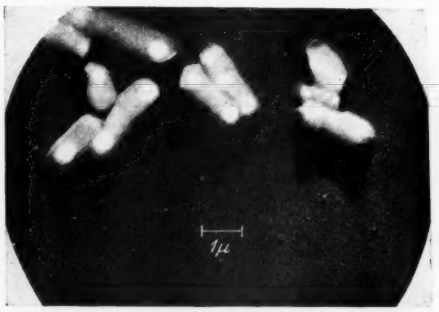


Fig. 2. Diphtheriebakterien, zwei Tage alt, von Serumnährboden, schräg bedampft mit SiO. El. opt. 7000 : 1.

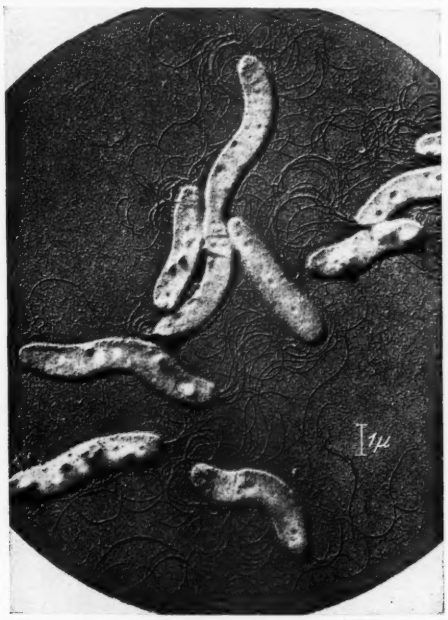


Fig. 3. Spirillum volutans, schräg bedampft mit Gold, läßt kugelige Einschlüsse und Geißeln erkennen. El. opt. 3000 : 1. Gesamtvergrößerung 5000 : 1.

wie Nukleoproteine zeigten, wurde auch von diesen Autoren eine kernartige Natur der Körnchen angenommen. Lembke und Ruska (11) beschäftigten sich ausführlich mit den Körnchen in Tuberkelbakterien vom Typ gallinaceus; sie sprechen von „Granula" und „Mikrogranula". Löslichkeitsversuche in Äther hinterließen eine schwammartige Struktur der Granula und Aufhellung der Mikrogranula. Es wurde angenommen, daß der Äther Lipoide aus den Körnchen löst und ein in Äther unlösliches Gerüst zurückläßt. In dieser Arbeit findet sich auch der erste Hinweis auf die Empfindlichkeit der Körnchen gegen starke Elektronenbestrahlung, ein Befund, der in einer späteren Arbeit von Ruska (12) eingehender beschrieben wird. Ruska findet diese kugeligen Zelleneinschlüsse in den verschiedensten Bakterienarten und kommt im Gegensatz zu

[1]) Die ersten Bilder schräg bedampfter Präparate enthält eine Arbeit von H. Mahl und J. Pohl (3) von mit Photoelektronen abgebildeten Kaliumkathoden. Zur Kontraststeigerung wurde die Schrägdampfung 1942 von H. Mahl (4) vorgeschlagen. Müller (5) benutzt die Schatten schrägbedampfter Präparate zur Ausmessung ihrer Höhe. Neuerdings wird diese Methode vor allem bei der übermikroskopischen Abbildung von Bakterien und Viren in Amerika von Williams und Wyckoff (6), in Deutschland von Kausche (7) angewendet. Alle in dieser Arbeit abgebildeten Aufnahmen schräg bedampfter Präparate werden der besseren Bildwirkung wegen im photographischen Negativ wiedergegeben.

[2]) Siliciummonoxyd wurde erstmalig von Haß und Kehler (38) im Vakuum verdampft und entweder als Schutzschicht oder als Abdruckfilm dünner Metallschichten benutzt; Elektronenbeugungsuntersuchungen an solchen Schichten sind kürzlich beschrieben worden (13).

früheren Vermutungen zu dem Schluß, daß sie mit den lichtoptisch nachgewiesenen „Nucleoiden" wahrscheinlich in keinem Zusammenhang stehen.

Wir verschafften uns zunächst Klarheit darüber, ob die von Ruska beschriebene Veränderung der Körnchensubstanz durch hohe Elektronendichten auf die ionisierende Wirkung oder auf eine durch Streuung und Absorption hervorgerufene Erwärmung zurückzuführen sei. Zu diesem Zweck prüften wir Bakterienpräparate nach der Einwirkung verschiedener Temperaturen im Vakuumofen. Da die üblichen Kollodiumhäutchen bestenfalls 150° C aushalten, wurde die Bakteriensuspension auf dünne, aufgedampfte Quarzhäutchen (13) präpariert. Um gleichzeitig eine Aussage über die Temperaturempfindlichkeit der in Fig. 1 beschriebenen Nadeln machen zu können,

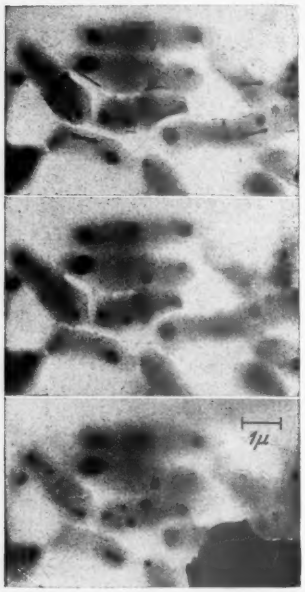


Fig. 4. Diphtheriebakterien zwei Tage alt, von Claubergnährboden. El. opt. 7000 : 1.

a) Vor einer Temperaturbehandlung: Nadeln und Körnchen sind sichtbar.

b) Nach 1 Std. Vakuumofenbehandlung bei 400° C: Nadeln sind verschwunden, Körnchen bleiben praktisch unverändert.

c) Nach 1 Std. Vakuumofenbehandlung bei 600° C: Die Körnchen beginnen, sich zu verändern.

wählten wir Diphtheriebakterien einer auf Clauberg-II-Nährboden gewachsenen Kultur, deren übermikroskopisches Bild Fig. 4a zeigt. Das Präparat wurde nach erfolgter Aufnahme im Übermikroskop jeweils mehrere Stunden bei 100° C, 200° C und 300° C im Vakuumofen erhitzt und nach jeder Temperaturstufe im Elektronenmikroskop aufgenommen. Auch nach mehreren Stunden bei 350° C konnten keinerlei sichtbare Veränderungen beobachtet werden. Dieser Befund deckt sich mit Untersuchungen von v. Borries und Glaser (14), die ebenfalls an einem auf 300° erhitzten Diphtheriepräparat keinerlei Formveränderungen feststellen konnten. Erhitzt man die Bakterien kurzfristig auf 400° C, so zeigen sich die ersten Veränderungen: In den Bakterien der Fig. 4b ist nach einer Stunde bei 400° C die nadelige Substanz völlig verschwunden, wahrscheinlich verdampft. Bei 500° C ist keine weitere Veränderung zu bemerken, erst bei 600° C fängt die Körnchensubstanz an, sich merklich zu zersetzen (Fig. 4c). Eine Veränderung der Körnchen kann also allein durch Wärme verursacht werden. Da organische Substanzen bereits bei 200° C völlig verkohlen und sich dann nicht mehr verändern, wenn wir von einer Graphitierung bei höheren Temperaturen absehen, ist anzunehmen, daß die Körnchensubstanz, jedenfalls nach der Bestrahlung mit Elektronen, nicht aus organischer Materie aufgebaut sein kann. Dieser Befund steht in Widerspruch zur teilweisen Ätherlöslichkeit der von Lembke und Ruska (11) in Tuberkelbakterien vom Typ gallinaceus beschriebenen Granula und zu einem neuerdings von

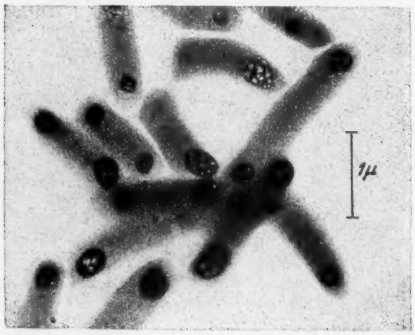


Fig. 5. Diphtheriebakterien von Serumnährboden mit beginnender Elektronenschädigung der Körnchen. El. opt. 15000 : 1.

Lembke (15) mitgeteilten Versuch über eine Änderung der Massendichte der Granula in Tuberkelbakterien bei Acetonbehandlung. Wir wiederholten diese Versuche ebenfalls am Typ gallinaceus und an Diphtheriebakterien, konnten dabei aber weder mit Äther noch mit Aceton oder anderen Lipoidlösungs-

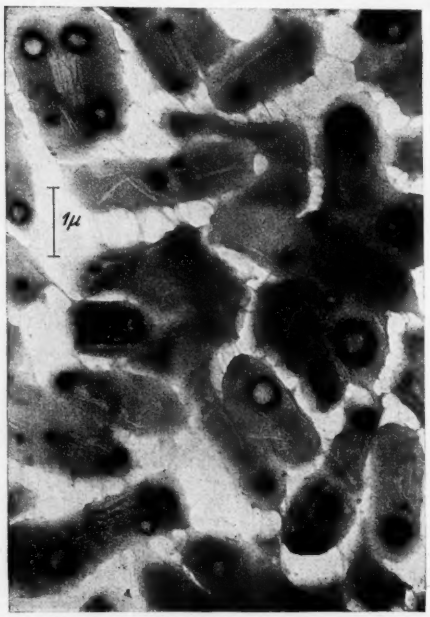


Fig. 6. Gleiches Präparat wie Fig. 1 nach starker Elektronenschädigung: Die Körnchensubstanz ist geschmolzen, die Nadeln sind verdampft. El. opt. 7000 : 1. Gesamtvergr. 12000 : 1.

mitteln bei 7000facher Vergrößerung eine Wirkung feststellen. Erst bei stärkeren Vergrößerungen fanden wir an einer Reihe von Bakterien Veränderungen, die mit den oben beschriebenen vergleichbar waren. Diese Veränderungen konnten aber auch ohne Behandlung mit Äther allein durch Elektronenbeschuß von einer gewissen Elektronendichte an erzeugt werden. Wir haben den Eindruck, daß die Körnchensubstanz unter dem Einfluß der Wärmewirkung der Elektronen zum

Schmelzen kommt und sich schaumartig aufbläht. Einen derartigen Elektronenschaden veranschaulicht Fig. 5 an Diphtheriebakterien. Erhöht man die Elektronenkonzentration im Präparat weiter, so treten Schmelzvakuolen auf, wie sie bereits von

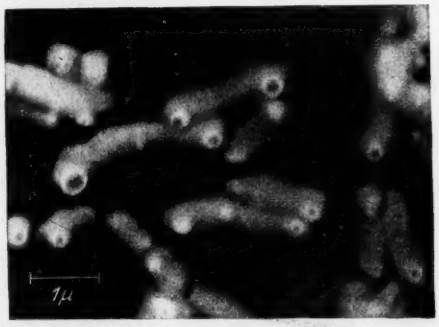


Fig. 7. Diphtheriebakterien von Serumnährboden nach erfolgter Elektronenschädigung, schräg bedampft mit SiO. El. opt. 7000 : 1. Gesamtvergr. 12500 : 1.

Ruska (12) beschrieben wurden. Fig. 6 zeigt das bis zu diesem Stadium veränderte Diphtheriepräparat der Fig. 1. Man sieht, daß auch die nadelförmigen Einschlüsse, die im Ofen bei 400° C verdampfen, hier verschwunden sind; aus dieser Beobachtung folgt, daß das Präparat bei der Veränderung im Elektronenmikroskop an der Stelle der Nadeln sicher wärmer war als 400° C, an der Stelle der Körnchen aber die Temperatur über 600° C betragen haben mußte. In plastischer Form wird das „Herausquellen" der geschmolzenen Körnchensubstanz bei den nach der Betrachtung im Übermikroskop mit Siliciummonoxyd schräg bedampften Diphtheriebakterien der Fig. 7 sichtbar. Welche Temperaturunterschiede zwischen den stark absorbierenden Bakterien und der leeren Haut herrschen mögen, kann man aus der faltig gewordenen „Kollodiumhaut"[3]) ermessen. Die Falten sind vor der Schrägbedampfung im übermikroskopischen Bild nicht sichtbar; solche Oberflächenfeinheiten werden erst durch die Schrägbe-

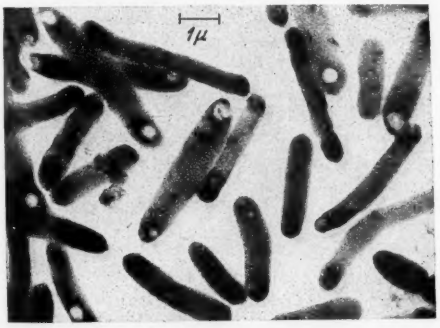


Fig. 8. Sporenbildendes Stäbchen der Subtilisgruppe, 2 Tage alt, von Claubergnährboden nach 1stündiger Einwirkung wässeriger Pikrinsäurelösung. El. opt. 4500 : 1. Gesamtvergr. 7000 : 1.

dampfung gewissermaßen „entwickelt". Die Faltenbildung ist die Ursache dafür, daß sich der Abstand einzelner auf eine Kollodiumhaut präparierter, stark streuender Teilchen im Laufe der Elektronenbestrahlung um kleine Beträge ändert (17)[4]). Aus der Unempfindlichkeit der Körnchen gegen Temperaturen von mehreren 100 Grad geht eindeutig hervor, daß die im Übermikroskop abgebildete Körnchensubstanz anorganischer Natur sein muß.

Handelt es sich aber um anorganische Stoffe, so müßte man diese durch Löslichkeitsversuche analysieren können. Über solche Versuche soll jetzt berichtet werden: Aus Diphtheriebakterien konnten wir nach vorheriger Fixierung in absolutem Alkohol die Körnchen bereits nach 5 Minuten mit 2%iger Milchsäure, 1%iger Essigsäure oder gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung herauslösen. Ohne vorherige Alkoholfixierung gelang eine Lösung in n/10 Salzsäure nach 2 Minuten. In Ruhrbakterien waren gelegentlich auftretende Körnchen direkt ohne vorherige Alkoholbehandlung löslich, während die Körn-

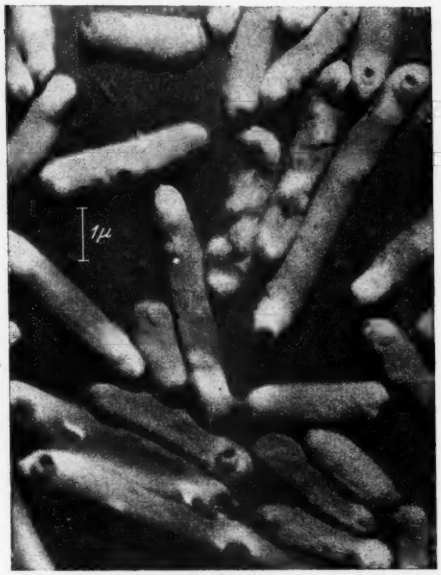


Fig. 9. Wie Fig. 8 nach Schrägbedampfung mit SiO. El. opt. 4500 : 1. Gesamtvergr. 9000 : 1.

chen in Tuberkelbakterien (Typ humanus und gallinaceus) sich erst nach vorangegangener Ätherbehandlung in diesen Säuren lösten. Diese Unterschiede sind jedoch nicht auf verschiedenartige Körnchensubstanzen in den einzelnen Bakterienarten zurückzuführen, sondern beruhen wahrscheinlich auf der verschiedenen Permeabilität der gramnegativen, grampositiven und säurefesten Mikroorganismen. Schaltet man diese Unterschiede aus, was durch schwache Elektronenbestrahlung oder durch Verkohlen des bakteriellen Plasmas im Vakuum bei etwa 300° C gelingt, so zeigen die gut erhaltenen Körnchen (vgl. die späteren Fig. 13a und 13b) dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie in den gramnegativen Bakterien. Die Wirkung von gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung auf die Körnchen eines sporenbildenden Stäbchens der Subtilisgruppe nach einstündiger Einwirkung bringt Fig. 8: an Stelle der Körnchen sind deutlich Löcher wahrnehmbar. Fig. 9 liefert an einem Parallelpräparat nach Schrägbedampfung mit Siliciummonoxyd im Gegensatz zu den ursprünglichen Kugeln, wie sie plastisch in den Diphtheriebakterien der Fig. 2 zu sehen waren, durch Pikrinsäurebehandlung verursachte kraterförmige Vertiefungen in einer Reihe von Körnchen.

[3]) Bei starker Elektronenbestrahlung wird die Kollodiumhaut in eine Kohlenstoffhaut umgewandelt (16).

[4]) Man vergleiche in diesem Zusammenhang etwa die lichtoptische und elektronenmikroskopische Parallelaufnahme der Fig. 10.

Die Löslichkeit der Körnchen in Säure gab uns die Möglichkeit, diese Substanz chemisch zu analysieren: Eine 36stündige Diphtheriekultur, deren Körnchenreichtum wir zuvor übermikroskopisch geprüft hatten, wurde vorsichtig vom Nährboden (Clauberg II) abgekratzt und mit 20%iger Salzsäure behandelt. In gleicher Weise wurden als Kontrollversuche ein körnchenfreier Stamm von Bakterium Coli und

Fig. 10. Diphtheriebakterien nach Neisser gefärbt. Elektronenopt. Aufn. 7000fach, lichtopt. Aufn. mit Ölimmersion 900fach, auf 1300fach nachvergrößert.

unbeimpfter Nährboden in Salzsäure aufgeschwemmt. Nach einstündiger Einwirkung wurde die überstehende Flüssigkeit abzentrifugiert und untersucht[5]). Die mit Diphtheriebakterien behandelte Probe unterschied sich von derjenigen der beiden Kontrollen durch einen beträchtlichen Gehalt an Calzium- und Phosphationen. Dieser Befund rechtfertigt die Annahme, daß es sich bei den übermikroskopisch sichtbaren Körnchen um ein Calziumphosphat handele. Für das Vorliegen von Calziumphosphat spricht noch ein weiterer Versuch: Durch Zusatz von Calzium- und Phosphationen gelang es auf einem 5%igen Hammelblutagar, auf dem Diphtheriebakterien sonst nur spärliche Körnchenbildung zeigen, ein Wachstum mit verhältnismäßig kräftigen Körnchen hervorzurufen. Dieselbe Beobachtung konnten wir durch Züchtung eines sonst körnchenfrei wachsenden Stammes von Bakt. Coli auf einem mit diesen Ionen angereicherten Nährboden machen.

Der bisherige Befund läßt allerdings eine eindeutige Entscheidung zwischen anorganisch und organisch gebundenem Calziumphosphat in ungeschädigten Bakterien noch nicht zu: Es ist z. B. nicht ausgeschlossen, daß die Körnchensubstanz erst unter der Einwirkung der Elektronen anorganischen Charakter annimmt. Ebenso wäre denkbar, daß starke Säuren, wie etwa die oben benutzte 20%ige Salzsäure, eine ursprünglich vorhandene organische Bindung spalten, so daß eine anorganische Substanz vorgetäuscht wird. Um diesem Problem näherzukommen, versuchten wir die elektronenoptisch sichtbaren Körnchen mit entsprechenden lichtoptischen Befunden in Einklang zu bringen. Erfahrungsgemäß zeigen alle Bakterienarten, in denen wir derartige Granula beobachten konnten, auch im Lichtmikroskop Körnchen, die sich durch ihre intensive Färbbarkeit mit basischen Anilinfarben auszeichnen. Im Gegensatz zum übrigen Bakterienleib bindet die Körnchensubstanz den Farbstoff so fest, daß nicht nur eine nachfolgende Gegenfärbung, sondern sogar in gewissen Grenzen eine Behandlung mit Säuren oder Alkohol ohne Entfärbung ausgehalten wird. Wir bemühten uns nun, das gleiche Präparat lichtoptisch und anschließend elektronenoptisch zu beobachten. Als Objektträger verwendeten wir Platinblenden mit einem Lochdurchmesser von 0,07 mm, die mit einer dünnen Kollodiumhaut überspannt waren. Die in destilliertem Wasser aufgeschwemmten Diphtheriebakterien wurden in üblicher Weise auf den Objektträger gebracht, getrocknet, mit Alkohol fixiert und nach Neisser (milchsaures Methylenblau, Chrysoidin) gefärbt. Die Aufnahme eines solchen Präparates mit Ölimmersion zeigt der Kreisausschnitt innerhalb der Fig. 10. Nach erfolgter Beseitigung des Immersionsöles mit Xylol, wurde das Präparat wenige Minuten in Alkohol (zwecks Entfärbung) gespült, getrocknet und im Elektronenmikroskop abgebildet. Die übermikroskopische Aufnahme der gleichen Präparatstelle (Fig. 10) wurde bei 7000facher Vergrößerung hergestellt. Aus beiden Bildern geht die Identität der mit Licht und mit Elektronen abgebildeten Körnchen eindeutig hervor. Entsprechende Parallelaufnahmen gelangen nicht nur an Diphtheriebakterien; auch Untersuchungen an anderen Bakterien (18) führten zum gleichen Ergebnis. Die Farbe wird also von denjenigen Bestandteilen des Bakterienleibes gebunden, die wir elektronenoptisch als Calziumphosphat charakterisiert haben. Da sich anorganisches Calzium-

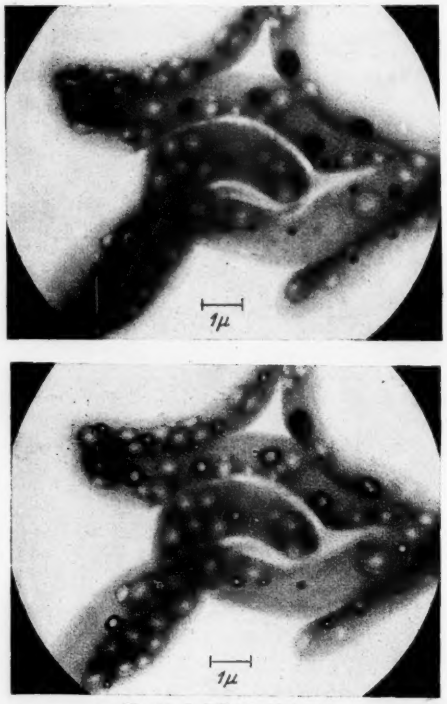


Fig. 11. Spirillum volutans.
a) vor, b) nach erfolgtem Schmelzen der Volutinkörnchen. El. opt. 7000 ; 1.

phosphat aber nicht mit Methylenblau färben läßt, müssen vor dem Elektronenbeschuß die Calzium- und Phosphationen in einer färbbaren, vermutlich organischen Bindung vorgelegen haben. Hinweise auf die Art der hier vorliegenden Substanz enthalten eine Reihe älterer Arbeiten. Ein gehäuftes Vorkommen der in der beschriebenen Weise färbbaren Körnchen wurde frühzeitig im Spirillum volutans (vgl. Fig. 3) beobachtet und von Meyer (19) deshalb als „Volutin" bezeichnet. Nach Eisenberg (20) ist das Volutin

[5]) Herrn Prof. F. Fehér möchten wir für seine Hilfe bei der Analyse bestens danken.

löslich in verdünnten Säuren, während es zu einer Lösung in Wasser, je nach Temperatur, Minuten bis Tage braucht, Eigenschaften also, die — wie wir beobachten konnten — die elektronenoptisch sichtbaren Körnchen in gleicher Weise besitzen[6]). Daß andererseits die Körnchen des Spirillum volutans bei übermikroskopischer Beobachtung das gleiche Verhalten zeigen wie die entsprechenden oben erwähnten bakteriellen Zelleinschlüsse, ist aus den Fig. 11a und 11b zu entnehmen, die die Volutinkörnchen im Spirillum vor und nach erfolgtem Schmelzen im Elektronenmikroskop wiedergeben. Demnach dürfte kein Zweifel an der Identität der in unseren Körnchen vorliegenden Substanz mit dem Volutin bestehen. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch eine Beobachtung von Reichenow (21): Durch phosphorfreie Ernährung konnte er am Haematococcus pluvialis ein Verschwinden der sonst zahlreichen Volutingranula herbeiführen.

Eine Analyse der als „Volutin" bezeichneten Substanz ist vor allem auf färberischem Wege unternommen worden: Meyer (19) vermutete auf Grund seiner Beobachtungen im Volutin eine Nukleinsäureverbindung. Eine Verwandtschaft zu zellkernähnlichen Substanzen besteht jedoch nicht, denn die Feulgenfärbung, eine Reaktion auf Ribodesoxynukleotide verlief bei unseren Versuchen negativ, eine Beobachtung, die mit früheren Untersuchungen von Stille (22) in Einklang steht. Nach seinem Verhalten gegenüber der Phenolmethylenblau-Phosphin-Färbung deutete Schuhmacher (23) das Volutin als freie Nukleinsäure. Da aber, wie bereits erwähnt, durch Behandlung mit 20%iger Salzsäure die übermikroskopisch sichtbaren Körnchen löslich und in dieser Lösung außer Phosphationen auch Calziumionen nachzuweisen sind, vermuten wir im Volutin ein Calziumsalz einer Nukleinsäure[7]). Für diese Annahme spricht das Verhalten des Volutins bei der Färbung: Die Körnchen der vorher gefärbten Bakterien (Fig. 10) haben bei der übermikroskopischen Abbildung sowohl an Kontrast wie auch an Schärfe gegenüber unbehandelten Bakterien (vgl. etwa Fig. 1 oder 4) eingebüßt. Bei manchen Präparaten konnten die Körnchen durch die Farbbehandlung sogar fast zum Verschwinden gebracht werden. Eine Färbung der Körnchen sowie die damit verbundene Veränderung der übermikroskopischen Körnchen läßt sich aber praktisch nicht erreichen durch eine neutrale oder basische Methylenblaulösung, sondern nur durch Farblösungen, die als „Beize" einen Zusatz schwacher Säuren (Phenol, Essigsäure, Milchsäure) enthalten. Diese Säuren, die bereits für sich allein das Volutin lösen, machen also den eigentlichen Färbeprozeß erst möglich, indem sie, wie uns scheint, eine zunächst nicht färbbare Nukleinsäureverbindung in eine färbbare umwandeln. Durch Elektronenbestrahlung oder durch die Einwirkung hoher Temperaturen werden andererseits die organischen Bestandteile des Volutins so stark verändert, daß ein unfärbbares Calziumphosphat zurückbleibt.

Es ist nun noch zu klären, aus welcher Substanz die in Fig. 1 gezeigten Nadeln aufgebaut sind. Ihre Form legt den Verdacht nahe, daß es sich um Kristallnadeln handele. Wir prüften deshalb möglichst dicht belegte Diphtheriepräparate, in denen die Nadeln besonders häufig vertreten waren, im Elektronenbeugungsbild, in der Hoffnung, daß die Oberflächenzacken dieser stark zerklüfteten Nadeln Anlaß zu Elektroneninterferenzen geben würden. Als Ergebnis erhielten wir schwach abgehoben gegen einen starken Streuuntergrund mit breiten Ringen[8]), die vom Bakterienplasma herrührten, mehrere scharfe Ringe, die dem hexagonalen Gitter von Tellur zuzuordnen waren. Vergleichsaufnahmen, die von einer aufgedampften Tellurschicht hergestellt waren, erwiesen sich in Anordnung und Intensität der Ringe identisch. Derartige Tellureinschlüsse[9]) zeigen Bakterien, wenn sie auf einem tellurithaltigen Nährboden gewachsen sind. Kaliumtellurit wird von den Diphtheriebakterien aufgenommen und zu Tellur reduziert. Die hierbei auftretende schwärzliche Verfärbung der Kolonien erleichtert die Diagnose. Clauberg (24) fußte bei der Zusammenstellung seiner Elektivnährböden für Diphtheriebakterien auf dieser seit den Arbeiten von Klett (25) sowie Conradi und Troch (26) bekannten Tatsache. Eine amerikanische Arbeit (27), die uns inzwischen erreichte, findet die Tellurnadeln ebenfalls im übermikroskopischen Bild von Diphtheriebakterien, ein Nachweis der Identität wird hier durch Lösungsversuche mit Bromwasser erbracht.

Die in Fig. 1 in Diphtheriebakterien sichtbaren Einschlüsse sind also wie folgt zu deuten: Die kugelförmigen Gebilde bestehen aus Calziumphosphat, das durch den Elektronenbeschuß bei der Abbildung im Übermikroskop wahrscheinlich aus nukleinsaurem Calzium abgespalten wurde; es läßt sich in verdünnter Salzsäure lösen. Die nadelförmigen Gebilde sind Tellurkristalle, die sich mit Bromwasser auflösen lassen. Zu diesem Ergebnis gesellt sich ein für die Beurteilung der durch Elektronen im Mikroskop hervorgerufenen Veränderungen wesentlicher Befund: Nach einer Abbildung im Übermikroskop lassen sich weder die Calziumphosphatkörnchen mit Salzsäure noch die Tellurnadeln mit Bromwasser aus den Bakterienpräparaten lösen. Welche Veränderung haben beide Stoffe erfahren? Da sich das Element Tellur bei Bestrahlung mit 80kV Elektronen nicht verändert, liegt der Verdacht nahe, daß sich das Bakterienplasma schon bei verhältnismäßig geringen Elektronendosen völlig andere Permeabilitätsverhältnisse gegenüber Wasser und Ionen erwirbt. Um diesen Vorgängen näherzukommen, wurden in einer Art Modellversuch zunächst einfache Durchlässigkeitsversuche mit dünnen Kollodiumhäutchen durchgeführt: Nitrozellulose wurde in Amylacetat gelöst und von diesem Zaponlack ein Tropfen auf eine Wasseroberfläche gebracht (29). Die sich ausbildende Haut wurde auf Platinobjektträgern mit 0,07 mm Lochgröße aufgefangen und getrocknet. Bei der von uns benutzten Lackkonzentration hat sie etwa eine Dicke von 100 Å; sie ist bei sauberen Ausgangsmaterialien im allgemeinen porenfrei. Zur Vermeidung von Fehlerquellen durch gelegentlich auftretende Löcher wurde auf die erste Haut eine zweite präpariert. Diese Doppelhaut wurde z. B. mit Kupfer bedampft und über die Kupferschicht wieder eine doppelte Kollodiumhaut gespannt. Aus diesem System gelingt es, das Kupfer in wenigen Minuten mit verdünnter Salzsäure herauszulösen. Nach dem Herauslösen zeigt das Elektronenbeugungsbild eines solchen Präparates nur mehr die üblichen breiten Kol-

[6]) Die Wasserlöslichkeit der Körnchen ist jedoch abhängig von einer Reihe äußerer Faktoren. Die Definition einer Substanz als Volutin durch den Nachweis ihrer Löslichkeit in Wasser von bestimmter Temperatur innerhalb einer feststehenden Zeit (Knaysi (10) ist unseres Erachtens nicht möglich.

[7]) Damit soll nicht gesagt sein, daß das Volutin immer einheitlich aufgebaut sein muß. Das Verschwinden der Volutinkörnchen in alternden Bakterien und bei der Sporenbildung sowie die verschiedenartige Löslichkeit in heißem Wasser sprechen dafür, daß seine Zusammensetzung variiert.

[8]) Die verwaschenen Ringe unterscheiden sich nicht wesentlich von den Interferenzen einer Kollodiumhaut, in Übereinstimmung mit Kakinoki (28), der von einer Reihe organischer Substanzen außerordentlich ähnliche Elektronenbeugungsbilder erhält.

[9]) Im lichtmikroskopischen Bild wurden Tellureinschlüsse in Diphtheriebakterien von K. Liebermeister in einem Vortrag am 24. November 1944 in Berlin gezeigt.

lodiumringe. Bildet man ein derartiges 5-Schichten-System aber vor der Salzsäurebehandlung im Elektronenmikroskop bei 7000facher Vergrößerung ab, so wird je nach der Bestrahlungsdauer das Kupfer erst in viel längerer Zeit oder gar nicht mehr herausgelöst. Aus diesem Versuch folgt, daß eine frische

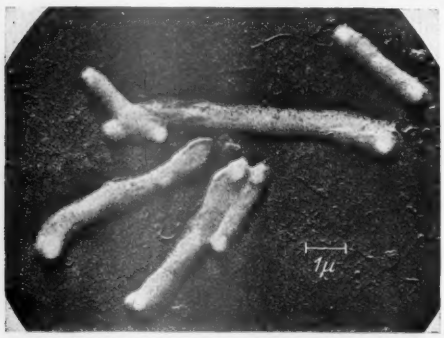


Fig. 12. Diphtheriebakterien nach erfolgter Elektronenbestrahlung. 1 Std. im Vakuumofen auf 350° C erhitzt, nach Schrägbedampfung mit Gold. El. opt. 7000 : 1.

Nitrozellulosehaut für Wasser und für gewisse Ionen durchlässig ist, daß diese Permeabilität bei Elektronenbeschuß aber merklich schwindet. Die Elektronendichten sind dabei aber noch so gering, daß das ursprünglich aus 3 breiten verwaschenen Ringen aufgebaute Elektroneninterferenzbild des Kollodiums keine merkliche Veränderung erfährt. Die Kollodiumhaut hat aber in diesem Stadium ihre Löslichkeit in Amylacetat (30) verloren, sie muß sich also bereits merklich in ihrem Aufbau verändert haben. Wir vermuten, daß oberflächenaktive Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen für die Durchlässigkeit der Haut verantwortlich zu machen sind und daß diese Gruppen, die bei nicht völlig veresterter Zellulose in reichem Maße vorhanden sind, durch die Elektronen abgespalten werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß oberflächenaktive Gruppen in ähnlicher Weise die Permeabilität des Bakterienplasmas steuern, und daß eine Art Molekülzertrümmerung durch Elektronen das erste Stadium einer Veränderung des Präparates im Übermikroskop darstellt.

Es lohnt sich in diesem Zusammenhang die Veränderungen organischer Präparate im Übermikroskop bei noch höheren Stromdichten weiter zu verfolgen, zumal es erstaunlich ist, daß bei einer so derben Behandlung, wie sie beispielsweise eine 40000fache Vergrößerung oder die Ofenbehandlung des in Fig. 4c abgebildeten Präparats darstellt, nur selten merkliche Formveränderungen eintreten. So kann man z. B. dünne Kollodiumhäute in Kohle umwandeln, ohne eine nachweisbare Formveränderung zu beobachten (16). Die formbeständige Verkohlung der Kollodiumhaut legt den Schluß nahe, daß sich auch Bakterien nach Elektronenbestrahlung durch Ofenbehandlung bei einigen 100° C formbeständig in Kohle verwandeln lassen. Einen unmittelbaren Beweis für diese Annahme bringt Fig. 12: Diphtheriebakterien wurden auf eine Quarzhaut präpariert, im Übermikroskop 2 Minuten mit der für die 7000fache Abbildung erforderlichen Elektronendichte bestrahlt und eine Stunde im Vakuumofen auf 350° C erhitzt. Um einen plastischen Eindruck zu gewinnen, wurde das Präparat nach dieser Behandlung schräg mit Gold bedampft und obenstehende Aufnahme angefertigt. Die Bakterien sehen völlig ungeschädigt aus, obgleich sie abgesehen von den Calziumphosphatkörnchen ganz vorwiegend aus Kohle bestehen. Als Gegenstück bringen die Fig. 13a und 13b Bakterienpräparate, die vor einer gleichartigen Ofenbehandlung nicht mit Elektronen bestrahlt wurden. Die rein thermische Verkohlung führt also zu einer erheblichen Veränderung des Bakterienplasmas, in dem im wesentlichen nur die Calziumphosphatkörnchen erhalten bleiben und freigelegt werden. Fig. 13b zeigt ein Präparat, in dem nach der Ofenbehandlung und vor der Schrägbedampfung mit Siliciummonoxyd die Calziumphosphatkörnchen durch Elektronenbestrahlung in das schaumartige Schmelzstadium eingetreten sind. Hier ist besonders der starke Schattenwurf der Körnchen im Gegensatz zu den platten Kohlehüllen der früheren Bakterienleiber bemerkenswert. Wir erzielen also durch vorherigen Elektronenbeschuß im Vakuumofen eine formbeständige Verkohlung, während die übliche thermische Verkohlung mit erheblichen Formveränderungen verknüpft ist. Von beiden Vorgängen kann man sich folgende Vorstellung machen: Bei der thermischen Verkohlung — denken wir dabei etwa an die Erhitzung von Holz unter Luftabschluß — entstehen neben H_2 und anderen Gasen eine ganze Reihe von flüchtigen Kohlenstoffverbindungen wie CO oder CH_4, die das Kohlenstoffgerüst der organischen Substanz abbauen, und dadurch eine weitgehende Formveränderung der ursprünglich vorliegenden Materie verursachen. In dieser Weise ist die in der Fig. 13 wiedergegebene Formveränderung der Bakterien im Vakuumofen zu deuten. Ganz anders wirkt die Veränderung mit Elektronen:

Fig. 13. Diphtheriebakterien 1 Std. im Vakuumofen auf 350° C erhitzt.

a) Ohne sichtbare Elektronenschädigung der Körnchen. Schrägbedampfung mit Gold. El. opt. 7000 : 1.

b) Parallelpräparat nach beginnender Elektronenschädigung (Schaumstruktur) der Körnchen. Schrägbedampfung mit SiO. El. opt. 7000 : 1. Gesamtvergr. 10500 : 1.

Sie beruht zunächst weniger[10]) auf einer Wärmeentwicklung als vielmehr auf der ionisierenden Wirkung der Elektronen, die photochemische Prozesse verursacht, welche zu einem allmählichen Abbau des ursprünglichen Moleküls führen. Im ersten Stadium der Elektronenbestrahlung werden also — wie man aus der veränderten Durchlässigkeit für Wasser und Ionen schließen kann — zunächst oberflächenaktive Gruppen, z. B. OH-Gruppen vernichtet werden. Im weiteren Verlauf werden dann Wasserstoff, Stickstoff

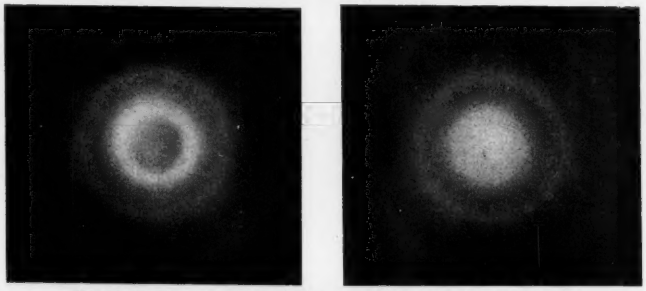


Fig. 14. Elektronenbeugungsbild einer Kollodiumhaut a) vor, b) nach starker Elektronenbestrahlung.

und Sauerstoff aus dem Präparat entweichen. Verfolgen wir diese Veränderungen an einer Nitrozellulosehaut, so macht sich in diesem Stadium bereits eine Änderung des Elektronenbeugungsbildes bemerkbar: Von den drei breiten Ringen des ungeschädigten Kollodiums (Fig. 14a) verschwindet der innere Ring (Fig. 14b), der für die großen Ab-

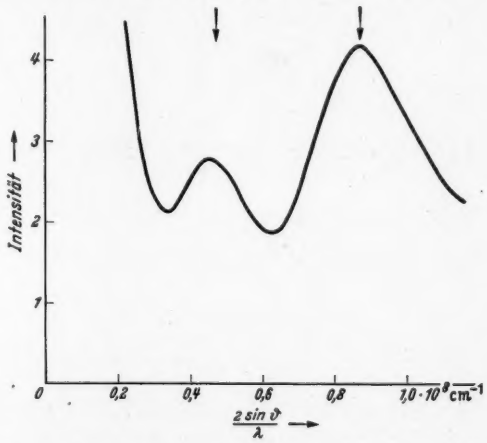


Fig. 15. Debye-Scherrer-Diagramm eines Pulvers aus Kohlenstoffsechsecken, nach der Gasinterferenzmethode berechnet. Die Pfeile geben die Lage der experimentell gefundenen Maxima an.

stände im Molekül verantwortlich ist (28). In dieser Phase dürften die Bindungen zwischen den Kohlenstoffsechserringen bereits wesentlich zerstört sein. Die einzelnen Sechsecke liegen zwar noch an ihrer alten Stelle, sind wahrscheinlich aber nicht mehr miteinander gekoppelt. Der einzelne, zunächst nicht vollständige Sechserring wird bei der Elektronenbestrahlung sein Sauerstoffatom wahrscheinlich durch das C-Atom der CH_2OH-Gruppe ersetzen. Wenn diese Überlegungen zutreffen, müßte eine Kollodiumhaut in diesem Zustand das Beugungsbild eines Pulvers aus Kohlenstoffsechserringen ergeben. Berechnet man die Intensitätsverteilung eines solchen Pulvers nach der Gasinterferenzmethode von Debye (31) und Ehrenfest (32), ein Verfahren, das Boersch (33) für feine Kristallpulver vorgeschlagen hat und das kürzlich mit Erfolg auf dünne Metallaufdampfschichten angewandt wurde (34), so erhält man bei Zugrundelegung einer Seitenlänge von 1,42 Å[11]) für das ebene Kohlenstoffsechseck die Intensitätsverteilung der Fig. 15, mit der die experimentellen Interferenzringe der Fig. 14b (durch Pfeile gekennzeichnet) in guter Übereinstimmung sind. Als Ordinate wurde die Intensität in willkürlichen Einheiten, als Abszisse $\frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$, der bei Kristallgittern übliche reziproke Netzebenenabstand $\frac{1}{d}$ gewählt[12]).

Es ist anzunehmen, daß bei der Abspaltung einzelner Atome oder Atomgruppen durch die Elektronen für die Kohlenstoffatome eines Rings Valenzen frei werden, so daß die Bindungskräfte zwischen den Kohlenstoffatomen (vielleicht infolge Doppelbindungscharakters) stärker werden. Dies hat zur

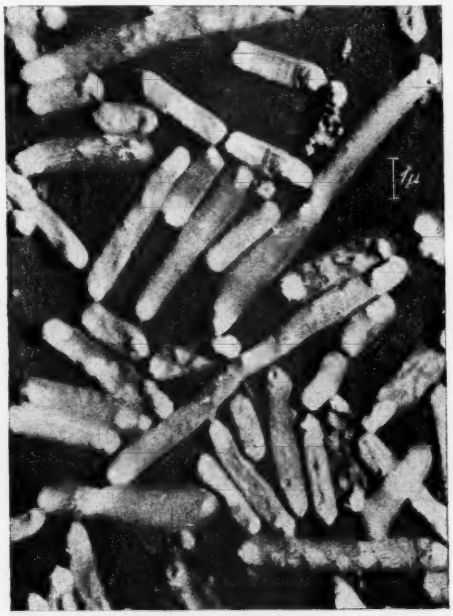


Fig. 16. Sporenbildendes Stäbchen der Subtilisgruppe nach Schrägbedampfung mit SiO. Die Schrumpfung nach dem Eintrocknen ist deutlich wahrnehmbar. El. opt. 4500 : 1. Gesamtvergr. 7000 : 1.

Folge, daß ursprünglich nach oben und unten aus der Ringebene herausstehende Kohlenstoffatome in die Ebene gezogen und die Abstände zwischen den

[10]) Derartige Wirkungen konnten wir auch an Bakterienpräparaten beobachten, die auf einem wassergekühlten anodisch oxydierten Aluminiumblech (39) unter einer Vakuumglocke mit 8000 eV-Elektronen und etwa 2mA bestrahlt wurden. Die Bakterien wurden nach der Bestrahlung einschließlich der Oxydhaut (Dicke 100 Å) abgelöst. Sie zeigten dieselben Permeabilitätsänderungen wie im Übermikroskop behandelte Keime und ließen sich bei einer anschließenden Behandlung im Vakuumofen ebenfalls formbeständig verkohlen.

[11]) Der C-C-Abstand beträgt im ebenen Graphitsechseck 1,42 Å, im gewellten Zellulosering 1,54 Å (35).

[12]) Bei der Rechnung blieb der Atomformfaktor zunächst unberücksichtigt. Die endgültige Streukurve kann durch Multiplikation mit diesem Faktor erhalten werden; das hat zur Folge, daß das erste Maximum höher wird und dem experimentellen Bild dann auch intensitätsmäßig näherkommt.

C-Atomen kleiner werden. Eine wesentliche Formänderung macht sich bei diesem Vorgang im elektronenmikroskopischen Bild nicht bemerkbar. Auf diese Weise lassen sich nicht nur Zellulose oder andere Kohlehydrate formbeständig verkohlen, sondern der bei der übermikroskopischen Betrachtung unverändert erhaltene Kontrastreichtum von Bakterienpräparaten deutet darauf hin, daß auch andere organische Verbindungen durch Elektronenwirkung eine ähnliche Abspaltung und Umlagerung erfahren. Wenn also organische Präparate im Übermikroskop keine merkliche Formveränderung erleiden, darf aus dieser Beobachtung nicht gefolgert werden, daß keine Veränderung der Materie durch Elektronenwirkung eingetreten sei.

Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt also, daß weder die starke Wärmewirkung der Elektronen, die unter geeigneten Bedingungen bis zum Schmelzen des Kohlenstoffs führen kann (36), noch die ionisierende Wirkung, die viele Größenordnungen über der Letaldosis von Bakterien liegt, eine sichtbare Formveränderung der organischen Substanz verursacht. Eine merkliche Formveränderung beobachteten wir auch nicht beim Evakuieren. Grobe Formveränderungen können Bakterien hingegen bereits durch Schrumpfungsprozesse während des Trocknens auf dem Objektträger erleiden (37). Fig. 16 zeigt derartige Veränderungen an einem mit Siliciummonoxyd schräg bedampften Präparat: runzelige Bakterien mit Säumen, die die früheren Umrisse der Keime erkennen lassen.

Die Untersuchungen wurden mit einem Siemensschen Elektronenmikroskop nach E. Ruska und B. v. Borries durchgeführt.

III. Physikalisches Institut — Hygiene-Institut — der Universität Göttingen.

Eingegangen am 28. Juni 1948.

Literatur.

(1) Williams, R. C., und Wyckoff, R. W. G., Journ. appl. phys **17**, 23 (1946). — Wyckoff, R. W. G., Nature **157**, 764 (1946), Nature **159**, 574 (1947). — (2) Mudd, S., und Anderson, T. F., Journ. Immunol. **42**, 251 (1941). — Mudd, S., Heinmets, F., Anderson, T. F., Journ. Exper. Med. **78**, 327 (1943). — (3) Mahl, H., und Pohl, J., Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 219 (1935). — (4) Mahl, H., Naturwissensch. **30**, 207 (1942) (vgl. auch Aufnahmen von Mahl in C. Ramsauer, Elektronenmikroskopie, Berlin 1943). — (5) Müller, H. O., Kolloidzs. **99**, 6 (1942). — (6) Williams, R. C., und Wyckoff R. W. G., Journ. appl. phys. **15**, 712 (1944). — (7) Kausche, G. A., Physikal. Bl. **3**, 285 (1947). — (8) Piekarski, G., und Ruska, H., Arch. Mikrobiol. **10**, 302 (1939). — Piekarski, G., Z. f. Bakt. I Orig. **144**, 140 (1939). — (9) Mudd, S., Polevitzky, K., und Anderson, T. F., Arch. Patholog. **34**, 199 (1942). — (10) Knaysi, G., und Mudd, S., Journ. Bact. **45**, 349 (1943). — (11) Lembke, A., und Ruska, H., Kliwo **19**, 217 (1940). — (12) Ruska, H., Arch. f. Virusforsch. **2**, 345 (1943). — (13) König, H., Optik **3**, 419, (1948). — (14) Borries, B. von, und Glaser, W., Kolloid Zs. **106**, 123 (1944). — (15) Lembke, A., Z. f. Bakteriol. I Orig. **152**, 239 (1947). — (16) König, H., Nachr. d. Gött. Akad. d. Wissensch. Mathem. Physikal. Kl. S. 24 (1946). — (17) Eckardt, A., Optik **3**, 53 (1948). — (18) Winkler, A., und König, H., Zentralblatt f. Bakt. im Druck. — (19) Meyer, A., Die Zelle der Bakterien, G. Fischer, Jena (1912). — (20) Eisenberg, P., Handbuch der Mikrobiol. Technik, Kraus-Uhlenhuth **1**, 161 (1923). — (21) Reichenow, E., Arb. aus dem Kaiserl. Ges.amt **33**, 1—45 (1909). — (22) Stilie, B., Arch. f. Mikrobiol. **8**, 125 (1937). — (23) Schuhmacher, J, Z. f. Bakteriol. **88**, 362 (1922). — (24) Clauberg, K. W., Z. f. Bakt. I Org. **114**, 539 (1929). — (25) Klett, A., Z. f. Hyg. **33**, 137 (1900). — (26) Conradi, H., und Troch, P., Münch. med. Woschrft. **59**, 1652 (1912). — (27) Morton, H. E., und Anderson, T. F., Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **46** (272 (1941). — (28) Kakinoki, J., Proc. Phys. Math. Soc. Japan **21**, 66 (1939), **22**, 1010 und 1017 (1940). — (29) Trenktrog, W., Diss. Kiel (1923). — (30) Ruska, H., Siemenszs. **20**, 228 (1940). und Das Übermikroskop als Forschungsmittel, S. 97, Berlin (1941). — (31) Debye, P., Ann. d. Phys. **46**, 809 (1915). — (32) Ehrenfest, P., Proc. Amsterdam **23**, 1132 (1915). — (33) Boersch, H., Zs. f. Phys. **119**, 154 (1942). — (34) König, H., Optik **3**, 201 (1948). — (35) Meyer, K. H., und Misch, L., Helvetica, Chim. Acta **20**, 232 (1937). — (36) König, H., Die Naturw. **34**, 108 (1947). — (37) Hillier, J., und Baker, R. F., Journ. Bacteriol. **52**, 411 (1946). — (38) Haß, G., und Kehler, H., Verh. d. deutsch. physikal. Gesellsch. **23**. 81 (1942). Optik, z. Zt. im Druck. — (39) Walkenhorst, W., Die Naturw. **34**, 373 (1947).

Fragen des Reaktionsablaufs bei der Bildung hochpolymerer Vinylverbindungen.

Von L. Küchler, Göttingen.

(Fortsetzung und Schluß.)

4. Die Keimbildung und der Charakter des aktiven Polymeren.

Die beiden in der Überschrift dieses Abschnittes angedeuteten Fragen sind eng miteinander verknüpft. Eine genaue Kenntnis des Chemismus der Keimbildung umfaßt gleichzeitig die strukturelle Formulierung der Keime bzw. der aktiven Polymeren; umgekehrt würde diese Formulierung bereits den wesentlichen Schritt zur Aufklärung der Keimbildung bedeuten. Eine schon früh von Staudinger und seiner Schule entwickelte Vorstellung betrachtet die aktiven Polymeren als freie Radikale, bei denen ein Elektron eines *C*-Atoms der Vinylbindung nicht abgesättigt ist. Als Argument hierfür wurde später vor allem die Anregbarkeit der Polymerisation durch Verbindungen, die bekanntermaßen unter den Versuchsbedingungen in freie Radikale zerfallen, angeführt (33, 30).

Die Kinetik einer solchen durch Radikale induzierten Polymerisation ist verträglich mit einer Keimbildung durch Anlagerung eines freien Radikals an das Monomere:

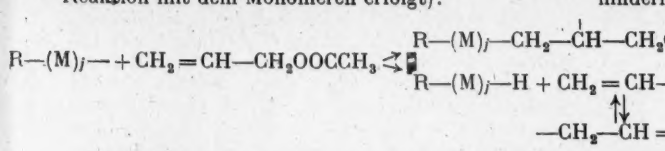
$$R\text{—} + CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{—}$$

wobei wieder ein Radikal entsteht, das zur Anlagerung eines weiteren Monomeren, also zum Wachstum befähigt ist:

$$R\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{—} + CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{—}$$

Durch Disproportionierung oder Kombination zweier solcher Radikale wird schließlich die Reaktionskette abgebrochen. Außerdem kann der Abbruch auch erfolgen, wenn ein solches Radikal durch Reaktion mit einem Molekül abgesättigt wird; dabei entsteht zwar zunächst wieder ein Radikal, dieses kann aber relativ stabil sein und ist dann zur Fortsetzung der Polymerisation nicht befähigt. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um Moleküle eines Fremdstoffes (vgl. Abschn. 5). Als Beispiel für einen solchen Abbruch durch das Monomere sei die Polymerisation von Allylverbindungen (34) genannt (übrigens das einzige bisher bekannte Beispiel einer

Vinylpolymerisation, bei der der Abbruch durch Reaktion mit dem Monomeren erfolgt):



Die angedeutete Mesomerie bewirkte hier die relative Stabilität des Radikals. Bei anderen Monomeren ist das durch Abgabe eines Atoms an das aktive Polymere entstehende Radikal weniger reaktionsträge und bildet daher den Keim zu einer neuen Kette (Übertragung).

Es lag nun nahe, auch die Wirkung verschiedener Beschleuniger so zu erklären, daß diese Verbindungen zunächst in Radikale zerfallen und die Radikale mit dem Monomeren nach obigem Schema reagieren. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese konnte in zahlreichen Fällen nachgewiesen werden, daß Bruchstücke im Polymeren chemisch gebunden sind (35, 33b, 34).

Das kinetisch am besten untersuchte Beispiel eines solchen Beschleunigers ist Benzoylperoxyd. Mit der genannten Annahme, daß der eigentliche Primärakt in einem monomolekularen Zerfall des Benzoylperoxyds in zwei Radikale besteht, sollte für die Polymerisationsgeschwindigkeit gelten:

$$v_{B_1} = k_2 \sqrt{k_1/k_3}\,[C]^{\frac{1}{2}}\,[M]. \qquad (5)$$

Diese Beziehung konnte in einigen Fällen bestätigt werden (36), während in anderen Fällen experimentell (20, 21, 22c)

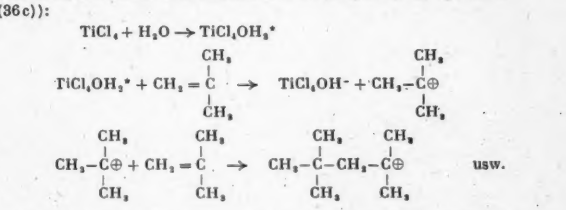
$$v_{Br} = consl.\,[C]^{\frac{1}{2}}\,[M]\left\{\frac{consl.'\,[M]}{1 + consl.'\,[M]}\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (6)$$

gefunden wurde. Da eine solche Abhängigkeit von $[M]$ nicht ohne weiteres durch den Radikalmechanismus gedeutet werden konnte, wurden andere Keimbildungsmechanismen vorgeschlagen (vgl. (37) und die dort zitierte Literatur). Nun hat aber einerseits Matheson (38) gezeigt, daß man auch Gl. (6) ableiten kann, wenn man die „primäre Rekombination" der aus dem Peroxyd-Zerfall entstandenen Radikale berücksichtigt und die Geschwindigkeit dieser Rekombination wegen der „Käfigwirkung" nicht mit der zweiten, sondern mit der ersten Ordnung ansetzt. Andererseits haben Schulz und Harborth (21b) in einer neueren Arbeit die Gültigkeit der Gl. (5) bei Methylmethacrylat bestätigt. Der Zerfall des Peroxyds wurde kinetisch eingehend untersucht (39) und die Ergebnisse in verschiedenen Lösungsmitteln, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, stehen ebenfalls im Einklang mit der primären Radikalbildung. Da k_1 in Gl. (5) die Konstante des Benzoylperoxyd-Zerfalls bedeutet, ergibt sich auch die Möglichkeit einer quantitativen Prüfung: der aus dem monomolekularen Zerfall berechnete Wert für k_1 (31, 39) stimmt gut mit dem aus der Styrol-Polymerisation (20) und erträglich mit dem aus der Methylmethacrylat-Polymerisation (21b) ermittelten Wert überein. Auf weitere aufschlußreiche kinetische Untersuchungen der Benzoylperoxyd-Beschleunigung kann hier nur hingewiesen werden (34, 40). Schulz (21b) glaubt dennoch, die primäre Radikalbildung aus Benzoylperoxyd ablehnen zu müssen, weil dann zu erwarten wäre, daß diese Radikale auch mit dem aktiven Polymeren unter Kettenabbruch reagieren müßten. Dieses Argument erscheint uns nicht stichhaltig, da die sehr viel größere Konzentration des Monomeren zusammen mit der Käfigwirkung eine solche Reaktion verhindern wird, solange die Konzentration des Beschleunigers klein und die Reaktionsfähigkeit der ausihm entstehenden Radikale mit dem Monomeren groß ist. Bei großen Beschleuniger-Konzentrationen wurde ein solcher Kettenabbruch auch beim Benzoylperoxyd nachgewiesen (24a). Je stabiler die Radikale, desto größer wird ihre kettenabbrechende Wirkung im Vergleich zur Keimbildung (vgl. die Hemmung der Vinylacetat-Polymerisation durch 2-2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (41)).

Die Beschleunigung durch Redoxsysteme ist dann zwanglos so zu erklären, daß zwischen dem Oxydationsmittel und dem Reduktionsmittel eine Reaktion abläuft, bei der als Zwischenprodukte Radikale auftreten; in Anwesenheit polymerisierbarer Verbindungen reagieren diese mit den Radikalen unter Bildung von Polymerisationskeimen (4b). Soweit kinetische Untersuchungen an solchen Redoxsystemen bisher durchgeführt wurden, haben sie eine quantitative Bestätigung dieser Vorstellung gebracht (42).

Die Hypothese, daß die aktiven Polymeren bei den bisher besprochenen Polymerisationen Radikal-Charakter haben, hat sich als sehr fruchtbar erwiesen, wenn auch noch kaum begründetere Angaben über die genauere Konfiguration bzw. Elektronen-Struktur dieser Radikale gemacht werden können. Systematische Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit (vgl. Abschn. 5 und 6) dürften auch darüber Aufschlüsse bringen. Für die thermische Anregung der Vinyldoppelbindung ist der Übergang in den Triplett-Zustand mit einer sehr kleinen Übergangswahrscheinlichkeit vielleicht eine Erklärung für die ungewöhnlich kleinen Aktionskonstanten dieser Reaktion (43).

Völlig anders verläuft die Polymerisation bei Beschleunigung durch anorganische Halogenide (siehe Abschn. 1). Die Wirkungsweise dieser Katalysatoren ist wesentlich von der Anwesenheit einer dritten Substanz (H_2O, Essigsäure, H_2SO_4) abhängig, die mit dem Katalysator eine Komplexverbindung bildet (7). Die Polymerisation dürfte in diesen Fällen nach einem Carbonium-Ionen-Mechanismus verlaufen, etwa nach dem Schema (für iso-Butylen (7d), vgl. auch (36c)):



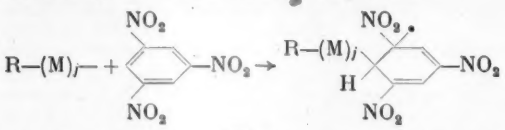
Im übrigen ist die Kinetik dieser Art von Polymerisationen noch reichlich dunkel. Wir beschränken uns daher auf den Hinweis auf die angegebene Literatur.

5. *Reaktionen der aktiven Polymeren mit Fremdstoffen (Regler).*

Was man in der Praxis unter Reglern versteht, wurde im Abschnitt 1 angegeben. Im reaktionskinetischen Sinne handelt es sich ausschließlich um Stoffe, die durch Reaktion mit aktiven Polymeren in den Polymerisationsmechanismus eingreifen. Wegen des radikalartigen Charakters der aktiven Polymeren (vgl. Abschn. 4) muß bei einer solchen Reaktion immer ein neues Radikal entstehen; dabei kann

1. entweder das ganze Molekül an das aktive Polymere angelagert werden, so daß die radikalartige

Endgruppe nun von dem fremden Molekül gebildet wird; als Beispiel formulieren wir die Reaktion von Trinitrobenzol mit dem aktiven Polymeren:



2. oder es kann zum Übergang eines Atoms oder auch einer Gruppe von Atomen zwischen dem aktiven Polymeren und dem reagierenden Molekül kommen, so daß der Rest des letzteren ein neues Radikal bildet; als Beispiel hierfür sei die Reaktion eines Merkaptans angegeben:

$$R{-}(M)_j{-} + HSC_nH_{2n+1} \rightarrow R{-}(M)_jH + {-}SC_nH_{2n+1}$$

Entscheidend dafür, wie sich dieses Eingreifen des Fremdstoffes auf den Ablauf der Polymerisation auswirkt, ist die Frage, *wie reaktionsfähig die neu entstandenen Radikale gegenüber den Molekülen des Monomeren sind.* Hierfür gibt es zwei Extremfälle:

a) Die neu entstandenen Radikale reagieren sehr leicht mit den Monomeren; dann geht im Falle 1 das Wachstum weiter, wobei das Fremdmolekül in das Makromolekül eingebaut wird *(Mischpolymerisation)*, eventuell kann auch hierbei Kettenübertragung eintreten. Im Falle 2 wird ein neuer Polymerisationskeim gebildet *(Kettenübertragung)*, also bei dem obigen Beispiel:

$$C_nH_{2n+1}S{-} + CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \rightarrow C_nH_{2n+1}{-}S{-}CH_2{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}$$

b) Die neu entstandenen Radikale reagieren nicht mit dem Monomeren, sondern haben eine relativ lange Lebensdauer und werden schließlich — und ausschließlich — durch Disproportionierung oder Kombination mit einem anderen Radikal desaktiviert *(Kettenabbruch*, Hemmung der Polymerisation).

Auf welche Weise ein Regler in den Reaktionsmechanismus eingreift, erfährt man aus seinem Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und auf den Polymerisationsgrad; durch Reglerzusatz wird nämlich:

	v_{Br}	$\overline{P}$
bei Übertragung	nicht verändert	kleiner
bei Kettenabbruch	kleiner (in gleichem Maße!)	kleiner

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Reglerkonzentration klein ist gegenüber der des Monomeren, und daß er nach einem der genannten reinen Extremfälle wirkt. (Über Mischpolymerisation vgl. Abschn. 6.) Bei der oben getroffenen Einteilung handelt es sich aber nicht um qualitative, sondern um quantitative Unterschiede, die in erster Linie durch verschiedene Reaktionsneigung und in zweiter Linie auch durch die relativen Konzentrationen bedingt sind. Die Extremfälle werden also selten rein verwirklicht sein. Sehr oft wird gleichzeitig Übertragung und Abbruch (52, 49) oder Mischpolymerisation und Abbruch oder auch Mischpolymerisation und Übertragung vorliegen, wodurch die kinetische Analyse sehr erschwert wird. Außerdem sieht man daraus sofort, daß bei größeren Unterschieden in den Versuchsbedingungen (vor allem Art des Monomeren, Temperatur, relative Konzentrationen) derselbe Regler eine ganz verschiedene Wirkungsweise zeigen kann, was dann zu scheinbaren Widersprüchen in den experimentellen Ergebnissen führt. Der Inhibitor kann ferner außer mit dem aktiven Polymeren auch mit dem Monomeren oder einem Beschleuniger reagieren. Im ersteren Falle kann es zu einer Erhöhung, im zweiten zu einer Verringerung der Keimbildungsgeschwindigkeit kommen. Eine Erhöhung der Keimbildungsgeschwindigkeit soll nach Schulz (9) durch die „Kompensationsregler" (siehe unten) bewirkt werden; eindeutig bewiesen ist dies aber bisher in keinem Fall, da die stärkere Verminderung von $\overline{P}$ als von v_{Br}, solange keine anderen Ergebnisse dagegen sprechen, ebensogut durch Übertragung gedeutet werden kann.

Schulz (44a) hat in einigen neueren Arbeiten die Wirkung der verschiedenen Regler auf v_{Br} und $\overline{P}$ untersucht; er verwendet zur Kennzeichnung eines Reglers die Verhältnisse $q_v = (v_{Br})_0/v_{Br}$ und $q_p = \overline{P}_0/\overline{P}$ (wobei der Index O die entsprechenden Größen bei Abwesenheit des Reglers kennzeichnet), sowie die Halbierungskonzentration für v_{Br} und $\overline{P}$ (d. i. diejenige Konzentration des Reglers, durch die v_{Br} bzw. $\overline{P}$ gerade um die Hälfte verringert werden). Dadurch ist zweifellos für praktische Zwecke eine Charakterisierung der verschiedenen Regler getroffen. Schulz gibt ferner eine Einteilung der Inhibitoren:

1. Abbruchinhibitoren,
2. Startinhibitoren,
3. Startabbruchinhibitoren,
4. Kompensationsinhibitoren.

Die dieser Einteilung zugrunde liegende Frage, „in welchen Teilvorgang der Inhibitor eingreift", ist bei Kettenreaktionen in ähnlicher Weise unangebracht wie die nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang. Das Eingreifen des Reglers besteht in dem Auftreten *neuer Teilreaktionen*, die zum ursprünglichen Reaktionsmechanismus hinzukommen; dadurch wird die Konzentration aller Zwischenprodukte — in unserem Falle die der aktiven Polymeren — verändert und weiter in entsprechendem Maße die Geschwindigkeit aller Teilreaktionen, an denen diese Zwischenprodukte beteiligt sind. An einem konkreten Beispiel sieht man am besten, wie sich dies auf die verschiedenen Teilvorgänge auswirkt: bei der thermischen Styrolpolymerisation habe die Keimbildungsgeschwindigkeit irgendeinen bestimmten Wert v_1, im quasistationären Zustand ist dann v_1 gleich der Geschwindigkeit der Abbruchsreaktion v_3. Durch Zusatz eines Abbruchinhibitors treten folgende Veränderungen ein: in der Zeiteinheit werden zwar insgesamt *genau so viele* Ketten abgebrochen wie vorher, aber nach zwei verschiedenen Reaktionen, nämlich durch Disproportionierung (wie in der ungehemmten Reaktion) mit der Geschwindigkeit v'_3 und durch den Inhibitor mit der Geschwindigkeit v''. Es muß daher gelten $v_1 = v_3 = v' + v''$. Die ursprüngliche Abbruchreaktion verläuft also jetzt mit der *kleineren* Geschwindigkeit v'_3, während die gesamte Abbruchsgeschwindigkeit gleich geblieben ist. Diese letztere wird aber jetzt bereits bei einer kleineren Konzentration des aktiven Polymeren erreicht. Infolge dieser kleineren Konzentration ist nun auch die ihr proportionale Wachstumsgeschwindigkeit und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit entsprechend kleiner geworden.

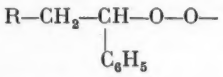
Durch die Vorstellung, daß der Inhibitor die Abbruchsreaktion „beschleunigt", wird man leicht dazu verleitet, der „thermischen Abbruchswahrscheinlichkeit" einfach additiv eine „zusätzliche Abbruchswahrscheinlichkeit" hinzuzufügen und diese proportional der Inhibitorkonzentration zu setzen (Schulz (9) S. 98). Auf diese Weise kommt die Ableitung einer Inhibierungs*konstanten* zustande, die, wie man sich leicht ausrechnen kann, durch einen je nach dem Reaktionsschema verschiedenen komplizierten Ausdruck dargestellt wird, in dem außer Geschwindigkeitskonstanten auch Konzentrationen des Inhibitors oder Monomeren auftreten.

Am wenigsten leicht zu verstehen ist es, daß eine Reihe von Inhibitoren nach den mitgeteilten Ergebnissen (9) zu den Startabbruchinhibitoren zu rechnen sind, d. h., daß bei der thermischen Polymerisation von Styrol durch diese Substanzen v_{Br} stärker herabgesetzt wird als $\overline{P}$. Die von Schulz gegebene Deutung, daß die wachsenden Ketten in ihren allerersten Stadien besonders reaktionsfähig sein und daher bevorzugt abgebrochen werden sollen, ist in dieser allgemeinen Form nicht ausreichend, weil dann ja auch die Wachstumsreaktion in den ersten Stufen entsprechend rascher verlaufen würde. Man könnte annehmen, daß nur der aus *zwei* Styrolmolekülen thermisch oder photochemisch gebildete Keim zu einer Art Alder-Dielsschen Reaktion befähigt ist und daher im Gegensatz zu größeren Ketten besonders leicht abgebrochen wird. Eine ähnliche Vorstellung wurde zur Erklärung des Unterschiedes in der Wirkung von *p*-Chinon auf die thermische bzw. photochemische und auf die durch Benzoylperoxyd beschleunigte Polymerisation von Vinylacetat entwickelt (24a). (Bei der katalysierten Polymerisation

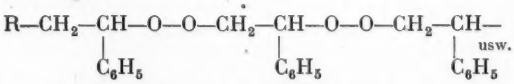
ist im Gegensatz zu der thermischen die Hemmung durch Chinon nicht ganz so ausgeprägt und zeigt einen allmählicheren Übergang in die ungehemmte Polymerisation nach Verbrauch des Chinons.) Man könnte aber auch formal kinetisch eine Verkleinerung des Verhältnisses $v_{Br}/\overline{P}$ erklären, indem man berücksichtigt, daß bei der ungehemmten Polymerisation Kettenübertragung vorliegt, und annimmt, daß das durch Anlagerung des Inhibitors entstandene Radikal teilweise zur Mischpolymerisation, aber nicht zur Übertragung befähigt ist.

Nach dem oben Gesagten muß man erwarten, daß die Moleküle des Reglers bzw. Bruchstücke von ihnen in das Makromolekül eingebaut werden. Diese Erwartung konnte in zahlreichen Fällen bestätigt werden (45, 51). Durch Vergleich der analytischen Ergebnisse mit dem mittleren Molgewicht (45b, 51) oder auch durch Vergleich des Verbrauchs eines Reglers mit der Zahl der gestarteten Ketten (24a, 46, 47, 44b) wurde gefunden, daß in manchen Fällen *ein* Molekül des Reglers auf *ein* polymeres Molekül (45b, 47, 51, 24a), oft aber auch sehr viel mehr Reglermoleküle je Makromolekül (46) verbraucht werden. Wie vorsichtig man mit weitergehenden Schlüssen aus solchen Ergebnissen sein muß, sei an einem Beispiel gezeigt. Von *p*-Chinon wird sowohl bei der photochemischen Polymerisation von Vinylacetat (24a), als auch bei der durch Benzoylperoxyd beschleunigten Polymerisation von Styrol (bei 64° C (47)) ungefähr ein Molekül je Kette verbraucht. Dagegen kann für die thermische Styrol-Polymerisation bei 100° sowohl aus den Versuchsergebnissen von Goldfinger und anderen (48) als auch aus denen von Schulz und Kämmerer (44b) ausgerechnet werden, daß mehr als 10 Moleküle Chinon für jede Kette verbraucht werden. Offenbar ist die Stabilisierung des Radikals nach Anlagerung eines Chinons bei tieferer Temperatur gerade ausreichend, um eine Reaktion mit der Monomeren zu verhindern, während dies infolge der höheren Aktivierungsenergie dieser letzteren Reaktion bei der höheren Temperatur nicht mehr der Fall ist (41).

Besonders kompliziert ist die Wirkung von molekularem Sauerstoff auf Polymerisationsreaktionen (57). Er lagert sich sehr leicht an Radikale an; das dabei entstehende peroxydische Radikal:



kann auch — allerdings nur sehr träge — mit dem Monomeren reagieren, so daß es in einer Art Mischpolymerisation zur Bildung von peroxydischen Verbindungen:



kommt (72c). Solange molekularer Sauerstoff anwesend ist, wird die normale Polymerisation auf diese Weise unterdrückt. Sauerstoff, auch in Spuren, ist daher meist die Ursache für die oft festgestellten Induktionsperioden (72b). Andererseits wirken aber die peroxydischen Mischpolymerisate in analoger Weise wie andere Peroxyde beschleunigend auf die Polymerisation, so daß nach einer solchen Induktionsperiode die Polymerisationsgeschwindigkeit meist größer ist als im Vakuum oder unter reinem Stickstoff. Auch noch auf eine andere Art wirkt molekularer Sauerstoff beschleunigend, nämlich durch die in seiner Anwesenheit auftretenden Oxydationsreaktionen, die ebenfalls über Radikale verlaufen und daher zur Bildung von Polymerisationskeimen Anlaß geben können.

Die Reaktion des Reglers mit dem aktiven Polymeren kann *quantitativ* erfaßt werden durch gleichzeitige Bestimmung des Verbrauchs des Reglers und des Monomeren. Die Auswertung ist dann einfach, wenn die dabei gebildeten Polymeren groß genug sind, daß man neben der Wachstumsreaktion und der Reaktion des Reglers mit dem aktiven Polymeren alle sonstigen Reaktionen, durch die Monomeres und Regler verbraucht werden, vernachlässigen kann. Dann gilt nämlich die einfache Beziehung:

$$\frac{d \ln [L]}{d \ln [M]} = \frac{k_5}{k_2} \tag{7}$$

Auf diese Weise wurde die Übertragungskonstante k_5/k_2 (vgl. Abschn. 2) für Merkaptane (50), die praktisch reine Kettenübertragung bewirken (51), und für verschiedene Chinone (als typische Inhibitoren) bestimmt (41).

Tabelle 6. *Übertragungskonstanten verschiedener Regler.*

Regler	Monomeres	k_5/k_2
a) nach Smith [50]):		
n-Amylmerkaptan	Styrol	20
,,	Butadien	20
,,	Methylmethycrylat	0,8
l-Butylmerkaptan	Styrol	4
b) nach Bartlett und Mitarbeiter [41]):		
p-Benzochinon	Vinylacetat	54
Chloranil	Allylacetat	160
Trichlorchinon	,,	55
p-Benzochinon	,,	52
Durochinon	,,	4,14
c) nach Versuchen von Breitenbach [53]) berechnet von Bartlett und Mitarbeitern [41]):		
Chloranil	Styrol	950
p-Benzochinon	,,	566
Toluchinon	,,	210
p-Xylochinon	,,	43
Trimethylchinon	,,	26
Durochinon	,,	0,67

Die in Tab. 6 und Tab. 2 (Abschn. 2) wiedergegebenen Zahlen geben bereits ein Bild, in welchem Maße die Reaktionsfähigkeit verschiedener Verbindungen mit den verschiedenen aktiven Polymeren variiert. Von einer Erweiterung und kritischen Diskussion dieses Zahlenmaterials ist ein tieferer Einblick in den Chemismus dieser Reaktion zu erwarten.

Der von Breitenbach (53) (vgl. auch (35d)) angegebene lineare Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Chinone und ihrem Oxydationspotential wird durch die Zahlen der Tab. 6 nicht bestätigt. Man kann wohl eine qualitative Beziehung zwischen den beiden genannten Größen feststellen, bei deren Deutung aber zu berücksichtigen ist, daß bei den untersuchten Chinonen sowohl die Methylsubstitution als auch der Beitrag, den die Resonanzenergie zur Stabilisierung des Anlagerungsproduktes liefern kann, mit dem Oxydationspotential etwa parallel gehen. Breitenbachs Schluß, daß die Chinonwirkung und weiter auch das normale Wachstum als Dehydrierungsreaktionen aufzufassen sind, ist daher nicht begründet.

6. *Mischpolymerisation.*

Bei Mischpolymerisation von zwei Monomeren *A* und *B* haben wir zwei verschiedene aktive Polymere zu unterscheiden, je nachdem, ob das aktive Ende (d. h. das zuletzt angelagerte Monomere) von einem *A*- oder *B*-Molekül gebildet wird. Dementsprechend gibt es vier verschiedene Wachstumsreaktionen, da jedes der beiden aktiven Polymeren im nächsten Schritt entweder ein *A*- oder ein *B*-Molekül addieren kann (26, 54). Das Verhältnis, in dem die beiden Komponenten bei differentialem Umsatz in das Polymere eingebaut werden, ist gegeben durch (55)

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{\alpha [A] + [B]}{\beta [B] + [A]} \tag{8}$$

Die beiden Konstanten α und β sind das Verhältnis von je zwei Geschwindigkeitskonstanten der vier Wachstumsreaktionen:

$$\alpha = \frac{k_{2aa}}{k_{2ab}} \quad , \quad \beta = \frac{k_{2bb}}{k_{2ba}}$$

Sie sind also die relativen Reaktionsfähigkeiten der beiden Monomeren mit einem bestimmten aktiven Polymeren, und zwar gibt α an, wieviel mal leichter cet.par. ein A-Molekül an ein aktives Polymeres vom Typ A angelagert wird als ein B-Molekül, und β wieviel mal leichter ein B-Molekül an ein aktives Polymeres vom Typ B angelagert wird als ein A-Molekül. Diese beiden Konstanten sind kennzeichnend für ein bestimmtes Zweikomponenten-System; sie können experimentell durch Analyse des aus Monomerengemischen verschiedener Zusammensetzung erhaltenen Polymerisates ermittelt werden.

Bei Kenntnis von α und β kann man andererseits durch Umkehrung der Formel (8) diejenige Monomerenmischung berechnen, die zur Gewinnung eines Polymerisates gewünschter Zusammensetzung vorgegeben werden muß.

Bei größeren Umsätzen ändert sich im allgemeinen (abgesehen von speziellen Fällen, in denen $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]}$ ist) die Zusammensetzung des Monomerengemisches während der Polymerisation; dementsprechend unterscheiden sich die in verschiedenen Stadien der Polymerisation entstandenen Produkte in der Zusammensetzung. Wie man leicht erkennt, besteht hier eine gewisse Analogie zur Destillation binärer Gemische (55c, 56), deren Theorie man benützen kann, um für größere Umsatzintervalle Formeln abzuleiten (56), die handlicher sind als die durch Integration von (8) erhaltenen (55b, 58).

Für Mischpolymerisation von drei und mehr Komponenten lassen sich der Gl. (8) entsprechende Formeln ableiten, deren Konstanten man aus den verschiedenen binären Systemen der beteiligten Komponenten ermitteln kann (58, 59). Auch auf die Berechnung des Polymerisationsgrades und seiner Verteilungsfunktion, der Länge der „Sequenzen" einzelner Komponenten im Makromolekül sowie der Verteilungsfunktion der Zusammensetzung bei Mischpolymerisationen kann hier nur hingewiesen werden (60).

Tab. 7 enthält eine Zusammenstellung der relativen Reaktionsfähigkeiten für die Kombination von zehn verschiedenen Monomeren (61) (vgl. auch (62, 65)). Die meisten dieser Zahlen wurden bei 60° C unter Verwendung von Benzoylperoxyd als Katalysator ermittelt; sie sind abhängig von der Temperatur, aber innerhalb der Versuchsfehler unabhängig vom Umsatz und unbeeinflußt durch Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades (Variation der Katalysatorkonzentration, mäßige Verdünnung durch Lösungsmittel, Zusatz von Reglern usw.). Daraus geht hervor, daß man mit diesen Konstanten tatsächlich charakteristische Größen für das Wachstum gewonnen hat, deren eingehende Diskussion einen tieferen Einblick in den Chemismus der Wachstumsreaktion zu liefern verspricht.

Beim Überblicken des gesamten bisher vorliegenden Zahlenmaterials erkennt man zwei verschiedene Typen der Mischpolymerisation, deren charakteristischer Unterschied an extremen Beispielen erläutert sei:

1. Styrol und Vinylacetat, zwei für sich leicht polymerisierbare Monomere, neigen nicht zur Bildung von Mischpolymerisaten; aus einem Gemisch der beiden Monomeren entsteht zunächst fast reines Polystrol, und später, wenn das Styrol verbraucht ist, Polyvinylacetat. Der kinetische Grund dafür (die bevorzugte Anlagerung des Styrols bei *beiden* Arten der aktiven Polymeren) spiegelt sich in den Zahlenwerten: $\alpha \gg 1$, $\beta \ll 1$. Meist ist die Bevorzugung des einen Monomeren weniger kraß (z. B. Styrol-Butadien); α und β liegen dann näher an 1. Das Produkt $\alpha \cdot \beta$ ist bei dieser Gruppe von Mischpolymerisation von der Größenordnung 1. Sind α und β beide sehr nahe 1 (z. B. Styrol—*p*-Methoxystyrol $\alpha = 0{,}86$ und $\beta = 1{,}1$), dann entspricht die Zusammensetzung des Mischpolymerisates stets ungefähr der des Monomerengemisches.

2. Allylacetat und Maleinsäureanhydrid, die rein unter den Versuchsbedingungen nur sehr träge und unter Bildung verhältnismäßig niedermolekularer Produkte polymerisieren, bilden leicht hochmolekulare Mischpolymerisate. Dementsprechend sind die Konstanten α und β experimentell von O nicht unterscheidbar; es werden praktisch nie zwei gleichartige Monomere hintereinander addiert, sondern die Anlagerung der beiden Komponenten erfolgt streng abwechselnd. Die weitere Folge davon ist, daß die beiden Komponenten stets in nahezu äquimolekularen Mengen im Polymerisat vertreten sind, unabhängig davon, ob die Zusammensetzung des Monomerengemisches 1 : 20 oder 20 : 1 ist. Diese Tendenz zum alternierenden Wachstum liegt mehr oder weniger ausgeprägt bei vielen Mischpolymerisaten vor, auch bei solchen, deren reine Komponenten leicht polymerisierbar sind (z. B. Styrol-Acrylnitril). Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß *α und β* < 1 und daher das Produkt $\alpha \cdot \beta \ll 1$ ist.

(Es sei noch bemerkt, daß für den gewissermaßen entgegengesetzten Fall: sowohl α als auch $\beta > 1$ [Tendenz zum homogenen Wachstum bei *beiden* aktiven Polymeren] bisher kein Beispiel gefunden wurde.)

Tabelle 7. *Mischpolymerisation.*

Verhältnis α der Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung der beiden Monomeren A und B an ein aktives Polymeres vom Typ A. (Das Verhältnis β entnimmt man der Tabelle durch Vertauschen der Bezeichnung A und B für die beiden Komponenten.) Nach Mayo, Lewis und Walling (61).

Monomeres A / Monomeres B	(entsprechend der Numerierung der Monomeren in Spalte 1)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Butadien	(1.0)	0.78*	0.25							
2. Styrol	1.39*	(1.0)	0.46*	0.04°	0.18*	0.14°	0.02°	0.01	0.01°	~ 0
3. Methylmethacrylat	0.76*	0.52*	(1.0)	0.18°		0.24		0.015°	0.01°	
4. Acrylnitril		0.40	1.35*	(1.0)		0.37	0.02°	0.06		~ 0
5. Methylacrylat		0.75*			(1.0)	1°		0.1°	~ 0	~ 0
6. Vinylidenchlorid		2.0*	2.53*	0.91*	1°	(1.0)	0.3°	0.01°		~ 0
7. Vinylchlorid		17	13°	3.28*	5°	3°	(1.0)	0.23*	~ 0	
8. Vinylacetat		55	20	4.0	9	3.6	1.68*	(1.0)	0.45°	
9. Allylacetat		90	23°		5°	6°	1.2°	0.6°	(1.0)	~ 0
10. Maleinsäureanhydrid		0.01°		6°	2.4°	10°			~ 0	(1.0)

Die mit * bezeichneten Zahlen sind innerhalb ± 10% genau; bei den mit ° bezeichneten kann der Fehler auch mehr als 30%, bei den nicht bezeichneten mehr als 10%, aber weniger als 30% betragen. ~ 0 bedeutet: „experimentell von 0 nicht unterscheidbar".

Unmittelbar vergleichbar in Tab. 7 sind jeweils die Zahlen einer *Spalte;* ihre Reziproke sind relative Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstumsreaktion der verschiedenen Monomeren mit einem aktiven Polymeren, dessen aktive Gruppe von dem am Kopf der Spalten bezeichneten Bezugsmonomeren gebildet wird. Die Zahlen innerhalb einer *Zeile* sind ohne Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktionen selbst *nicht* direkt miteinander vergleichbar. Immerhin geben die geometrischen Mittelwerte innerhalb der einzelnen

Zeilen ein Maß für die allgemeine Reaktionsfähigkeit eines Monomeren. In Tab. 7 sind die Monomeren nach abnehmender allgemeiner Reaktionsfähigkeit angeordnet. Ein Vergleich der Zahlenfolge in den verschiedenen Spalten zeigt jedoch, daß bei der Mischpolymerisation noch andere Faktoren ausschlaggebend sind, vor allem die *Tendenz zum alternierenden Wachstum.*

Während die allgemeine Reaktionsfähigkeit hauptsächlich in der Struktur des Monomeren begründet sein dürfte, sind für die alternierende Tendenz in erster Linie Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Monomeren verantwortlich. Als Ursache für die Unterschiede in der allgemeinen Reaktionsfähigkeit wird der Einfluß der Resonanz auf die Stabilisierung des Zwischenzustandes (Reaktionskomplex) bei der Additionsreaktion angesehen (61). Je größer die Resonanzstabilisierung, um so mehr wird also die Aktivierungsenergie der Additionsreaktion herabgesetzt. Unterschiede vom maximal 3—5 kcal in der Aktivierungsenergie von zwei konkurrierenden Additionsreaktionen reichen aus, um die beobachteten kinetischen Effekte zu erklären. Aus der Temperaturabhängigkeit der α- und β-Werte geht hervor, daß die Größe dieser Konstanten im wesentlichen durch Unterschiede in der Aktivierungsenergie bestimmt wird. Außerdem spricht der offensichtliche Einfluß von Konjugation und Hyperkonjugation auf die Reaktionsfähigkeit der Monomeren sowie Analogien zu anderen Additionsreaktionen für diese Deutung.

Zur Erklärung der alternierenden Tendenz sind zwei Hypothesen entwickelt worden. Die eine (63) sieht die Ursache in einer elektrostatischen Wechselwirkung, die dadurch zustandekommt, daß Substituenden die Elektronendichte und Polarität der Vinyl-Doppelbindung in analoger Weise beeinflussen, wie man dies für den Benzolring zur Klärung der bevorzugten ortho-, para- bzw. meta-Substitution annimmt. Die gegenseitige Anziehung einer elektronenreichen und einer elektronenarmen Doppelbindung soll im wesentlichen für die alternierende Tendenz verantwortlich sein. Die andere Hypothese (64) stützt sich vor allem auf eine Parallelität zwischen der alternierenden Tendenz von Monomeren mit konjugierter Carbonyldoppelbindung und der Neigung dieser Verbindungen, Komplexe mit Styrol, Stilben u. ähnl. zu bilden. Wenn der eine der beiden Partner einer alternierenden Addition die Eigenschaft eines Elektronen-Donators und der andere die eines Elektronen-Acceptors hat, kommt es durch Übergang eines Elektron zur Bildung eines aktiven Komplexes, wobei dessen mesomere Formen seine Stabilität erhöhen. Eine starke Tendenz zu alternierendem Wachstum sollte daher zwischen solchen Monomeren auftreten, von denen das eine als Elektronen-Donator, das andere als Elektronen-Acceptor fungieren kann. Beide Hypothesen können einen Teil des experimentellen Materials deuten, lassen aber verschiedene Widersprüche ungeklärt. Zu einer quantitativen Interpretation wird man daher noch andere Gesichtspunkte, vor allem sterische Effekte, berücksichtigen müssen. Dies letztere wird besonders durch das Verhalten von 1-2-disubstituierten Aethylenderivaten und deren cis-trans-isomeren Formen nahegelegt (61).

Auf eine enge Beziehung zwischen wirksamen Inhibitoren (Chinone) und Substanzen, die ausgesprochen alternierend Mischpolymerisate bilden (Maleinsäureanhydrid), sei in diesem Zusammenhang noch hingewiesen. Beiden gemeinsam ist die ausgeprägte Reaktionsfähigkeit gegenüber den aktiven Polymeren, die mit der Fähigkeit zur Komplexbildung bzw. mit der Eigenschaft eines Elektronen-Donators in Verbindung gebracht wurde. Ob es dann zur Mischpolymerisation oder zum Kettenabbruch kommt, hängt lediglich davon ab, ob die Resonanzstabilisierung des durch die Anlagerung dieser Verbindungen entstandenen Radikals ausreicht, um eine weitere Reaktion mit dem Monomeren zu verhindern (65)

7. *Polymerisation in Suspension und Emulsion.*

Die Suspensionspolymerisation spielt sich völlig in den Tröpfchen des Monomeren ab. Man verwendet dementsprechend Beschleuniger, die im Monomeren, nicht aber im Wasser löslich sind. Das Monomere wird mechanisch dispergiert; die zugesetzten Verteilungsmittel (wasserlösliche Kolloide, synthetische Hochpolymere oder feste pulverförmige Stoffe) haben lediglich den Zweck, durch Anreicherung an der Oberfläche der Tröpfchen deren Zusammenfließen zu verhindern, und sollen nach der Polymerisation leicht und vollständig aus dem Produkt entfernt werden können. Reaktionskinetisch ist die Suspensionspolymerisation einfach als eine wassergekühlte Blockpolymerisation zu verstehen (vgl. (28, 66)).

Bei Anwesenheit eines Emulgators verläuft dagegen die Polymerisation 10^2—10^3 mal rascher als in reiner Suspension und im allgemeinen auch unter Bildung höher molekularer Produkte (Emulsionseffekt). Die bessere Verteilung des Monomeren (kleinere Tröpfchen, daher größere Grenzfläche zwischen dem Monomeren und der wäßrigen Phase) spielt dabei keine Rolle, wie man durch Vergleich einer Emulsion und einer Suspension mit annähernd gleicher Tröpfchengröße erkennt. Beschleuniger, die nur im Wasser gelöst sind (z. B. anorganische Persulfate) sind cet.par. ebenso wirksam wie wasserunlösliche organische Peroxyde.

Die Kardinalfrage für die kinetische Erforschung der Emulsionspolymerisation ist die Frage, in welcher Phase oder Grenzfläche die Polymerisation bzw. die einzelnen Teilvorgänge im wesentlichen ablaufen. In einer Monomeren-Emulsion sind zu unterscheiden:

1. die reine Phase des Monomeren (*Monomeren-Tröpfchen*);

2. die (molekular-disperse) *wäßrige Lösung*;

3. die *Mizellen* des Emulgators, die in ihrem Innern Monomeres aufnehmen.

Mit fortschreitender Polymerisation bilden sich ferner:

4. Partikel des im Wasser unlöslichen Polymeren, die ebenfalls Monomeres (durch Quellung) aufnehmen (*Latex-Partikel*).

Die bedeutende Rolle, die die Emulgator-Mizellen bei der Polymerisation spielen (67, 68), geht daraus hervor, daß die Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch den Emulgator nur dann auftritt, wenn die Emulgatorkonzentration größer ist als die zur Mizellbildung notwendige kritische Konzentration (68). Dies kann man auch bei völliger Abwesenheit einer reinen Monomerenphase zeigen: wenn man Monomeres und eine wäßrige Lösung eines Katalysators in zwei getrennte Gefäße unterbringt, die nur über die Dampfphase miteinander verbunden sind, so tritt in der wäßrigen Lösung Polymerisation ein, wie man an der Trübung durch die sich ausscheidenden Latex-Partikel beobachtet (69) (vgl. auch (77) und (28)). Bei Zusatz eines Emulgators zu der wäßrigen Lösung tritt diese Trübung dann wesentlich rascher auf, wenn die Emulgatorkonzentration größer ist als die kritische Mizell-Bildungskonzentration (68, 69).

Daß die Polymerisation — zumindesten die Wachstumsreaktion — nicht in der wäßrigen Lösung abläuft, ergibt sich aus der Zusammensetzung von

Mischpolymerisaten, die in Emulsion gewonnen wurden (70). Diese Zusammensetzung kann man mit Gl. (8) und den in Substanz oder Lösung ermittelten α und β-Werten berechnen, einmal für das Monomerenverhältnis, wie es in der wäßrigen Lösung vorliegt, und zum anderen für das Monomerenverhältnis in der Ölphase. Wenn sich die Löslichkeiten der beiden Monomeren in Wasser hinreichend unterscheiden, weichen auch die berechneten Zusammensetzungen des Mischpolymerisates weit voneinander ab. Der experimentelle Befund zeigt, daß die Zusammensetzung dem Monomerenverhältnis in einer Ölphase und nicht dem in der wäßrigen Lösung entspricht.

In den Monomeren-Tröpfchen wird höchstens ein verschwindend kleiner Bruchteil des Polymeren gebildet. Das folgt einmal schon aus dem Vergleich mit der Perlpolymerisation und aus den oben geschilderten Versuchen mit getrennten Phasen, sowie auch aus der direkten Beobachtung der Tröpfchen während der Polymerisation. Mit fortschreitender Polymerisation nimmt der Durchmesser der Tröpfchen ab (71, 74, 78); erst wenn der Durchmesser auf weniger als ¼ des ursprünglichen abgesunken ist, nehmen die Tröpfchen die Form von Latex-Partikeln an (68). Da eine Abwanderung des Polymeren aus den Tröpfchen nicht anzunehmen ist, kann nur etwa 1% des Monomeren in den Tröpfchen polymerisiert sein. Das entspricht aber größenordnungsmäßig gerade dem Unterschied der Geschwindigkeiten von Perl- und Emulsionspolymerisation. Man kann daher den Monomeren-Tröpfchen bei der Emulsionspolymerisation nur die Rolle eines Reservoirs zuschreiben, aus dem das Monomere und eventuell in ihm gelöste Regler durch Diffusion durch die wäßrige Lösung an den eigentlichen Reaktionsort gelangen.

Als eigentlicher Reaktionsort bleibt zu Beginn der Polymerisation daher nur das Innere der Emulgator-Mizellen übrig, auf deren Bedeutung bereits hingewiesen wurde. Dort entstehen die „Keime" der Latex-Partikeln, die dann aus dem Innern der Mizelle in die wäßrige Lösung herauswachsen, wo sie als Partikel von der Größenordnung einiger Hundert Angström in Erscheinung treten. In den Latex-Partikeln, die Polymeres *und* Monomeres enthalten, verläuft die Polymerisation weiter; hier erfolgt der hauptsächliche Umsatz (68, 79). Da das Monomere durch Diffusion von Monomeren-Tröpfchen her ständig nachgeliefert wird, verläuft die Polymerisation annähernd nach nullter Ordnung (72a, 73).

Durch das Entstehen der Latex-Partikel nimmt die gesamte von Emulgator-Molekülen besetzte Grenzfläche erheblich zu und die Konzentration des Emulgators in der wäßrigen Lösung entsprechend ab. Wenn zu Beginn die Emulgator-Konzentration nicht weit über der kritischen Mizellbildungs-Konzentration lag, so verschwinden die Emulgator-Mizellen im Verlauf der Polymerisation. Bei den in der Praxis üblichen Emulgator-Zusätzen (Größenordnung 1%) ist dies bereits bei einem Umsatz von 10 bis 20% der Fall. Bei einem gewissen Umsatz (etwa 40—70%) sind dann auch die Monomeren-Tröpfchen verbraucht. Vorhanden sind in der wäßrigen Lösung nur die Latex-Partikel, in denen der Rest des Monomeren enthalten ist und auspolymerisiert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt daher ab und ist nicht mehr nullter Ordnung. Wesentliche experimentelle Beiträge zur Aufklärung der kolloid-chemischen Seite der Emulsionspolymerisation wurden von Harkins und Mitarbeiter erbracht (68, 76). Der Einfluß der Diffusion zeigt sich auch bei der Reglerwirkung in dem unterschiedlichen Verhalten von Merkaptanen mit 6—10 C-Atomen und solchen mit 12 und mehr Atomen (50).

Als Ursache für die Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit kommen darnach zwei Effekte in Frage:

Einmal wird die Aktivierungsenergie der Keimbildung in Emulsion um 5—10 kcal/mol niedriger gefunden als in Substanz oder Suspension (67, 73, 74, 75). Wenn die Keimbildung bevorzugt mit den Mizellen erfolgt, so könnte diese Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf eine Orientierung und vielleicht auch Polarisation der in den Mizellen eingelagerten Monomeren-Molekülen zurückzuführen sein. Andererseits spricht allerdings die Kinetik der Polymerisationshemmung durch O_2 zwingend dafür, daß die *Keimbildung* durch Persulfat nicht in der Mizelle, sondern in der wäßrigen Lösung erfolgt (72b, c). Außerdem müßte sich das Verschwinden der Mizellen (siehe oben) kinetisch stärker auswirken.

Die entscheidende Rolle scheint vielmehr eine verminderte Abbruchswahrscheinlichkeit zu spielen. In den Mizellen wird die Abbruchswahrscheinlichkeit für die Reaktionsketten gering sein, zumal selten mehr als eine Polymerisationskette gleichzeitig in einer Mizelle ablaufen dürfte. In den Latex-Partikeln ist von Anfang an eine verhältnismäßig hohe Konzentration des Polymeren vorhanden, die infolge des Gel-Effektes (vgl. Abschn. 2) eine geringe Abbruchswahrscheinlichkeit und daher eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades bewirken kann (28).

Eingegangen am 8. Mai 1948.

Literatur.

(33) a) Schulz, G. V. u. Wittig, G., Naturwiss. **27**, 387, 456 (1939); Schulz, G. V., ibid. 659. - b) Price, C. C. u. Durham, D. A., J. A. Ch. S. **64**, 2508 (1942). - c) Mark, H., Ann. N. Y. Acad. Sci. **44**, 267 (1943). — (34) Bartlett, P. D. u. Altschul, R., J. A. Ch. S. **67**, 812, 816 (1945). — (35) a) Kern, W. u. Kämmerer, H., J. prakt. Chem. NF **161**, 81, 289 (1942). - b) Price, C. C., Kell, R. W. u. Krebs, E., J. A. Ch. S. **64**, 1103 (1942); Price, C. C. u. Tate, B. E., ibid. **65**, 517 (1943). - c) Bartlett, P. D. u. Cohen, S. G., ibid. **65**, 543 (1943). - d) Breitenbach, J. W. u. Schneider, H., Ber. **76**, 1088 (1943). - e) Smith, W. V. u. Campbell, H. N., J. Chem. Phys. **15**, 338 (1947). — (36) a) Marvel, C. S., Dee, J. u. Cooke, H. G., J. A. Ch. S. **62**, 3499 (1940). - b) Price, C. C. u. Kell, R. W., ibid. **63**, 2798 (1941). - c) Price, C. C., Ann. N. Y. Akad. Sci. **44** Art. 4, 351 (1943). — (37) Kern, W., Makrom. Chem. **1**, 229 (1947). — (38) Matheson, M. S., J. Chem. Phys. **13**, 584 (1945). — (39) a) Brown, D. J., J. A. Ch. S. **62**, 2657 (1940); Mc Clure, J. H., Robertson, R. E. u. Cuthbertson, A. C., Can. J. Res. **20** B, 103 (1942); Hey, D. H. u. Waters, W. A., Nature (London) **140**, 934 (1943). - b) Bartlett, P. D. u. Nozaki, K., J. A. Ch. S. **68**, 1686 (1946); **69**, 2299 (1947). - c) Cass, W. E., ibid. **68**, 1976 (1946); **69**, 500 (1947). - d) Barnett, B. u. Vaughan, W. E., J. phys. coll. chem. **51**, 926, 942 (1947) — (40) Cohen, S. G., J. A. Ch. S. **67**, 17 (1945). — (41) Bartlett, P. D., Hammond, G. S. u. Kwart, H., Disc. Far. Soc. **2**, 392 (1947). — (42) a) Baxendale, J. H., Evans, M. G. u. Park, G. S., Trans. Far. Soc. **42**, 155 (1946); Baxendale, J. H., Evans, M. G. u. Kilham, J., ibid. 668; Evans, M. G., J. Chem. Soc. (London) **1946**, 266. - b) Morgan, L. B., Trans. Far. Soc. **42**, 169 (1946). — (43) Harmann, R. A. u. Eyring, H., J. Chem. Phys. **10**, 557 (1942); Magee, J. L., Shaud, W. u. Eyring, H., J. A. Ch. S. **63**, 677 (1941). — (44) a) Schulz, G. V., Ber. **80**, 232 (1947). - b) Schulz, G. V. u. Kämmerer, H., Ber. **80**, 327 (1947). — (45) a) Kern, W. u. Feuerstein, K., J. prakt. Chem. NF **158**, 186 (1941). - b) Price, C. C. u. Durham, D. A., J. A. Ch. S. **65**, 757 (1943); Price, C. C., ibid. 2380. - c) Price, C. C. u. Read, D. H., J. Polym. Res. **1**, 44 (1946). — (46) Breitenbach, J. W. u. Taglieber, V., Ber. **76**, 272 (1943). — (47) Cohen, S. G., J. A. Ch. S. **69**, 1057 (1947). — (48) Goldfinger, G. Skeist, I. u. Mark, H., J. Phys. Chem. **47**, 578 (1943). — (49) Walling, Ch., J. A. Ch. S. **66**, 1602 (1944). — (50) Smith, W. V., ibid. **68**, 2059, 2064, 2069 (1946). — (51) Snyder, H. R., Stewart, J. M., Allen, R. E. u. Dearborn, R. J., ibid. **68**, 1422 (1946); Wall, F. T., Banes, F. W. u. Sands, G. D., ibid. 1429. — (52) Küchler, L., Makrom. Chem. **2**, 176 (1948). — (53) Breitenbach, J. W. u. Breitenbach, H. L., Z. phys. Chem. A **190**, 361 (1942); Ber. **75**, 505 (1942). — (54) Jenkel, E., Z. phys. Chem. A **190**, 24 (1941). — (55) a) Alfrey, T. u. Goldfinger, G., J. Chem. Phys. **12**, 205 (1944). - b) Mayo, F. R. u. Lewis, F. M., J. A. Ch. S. **66**, 1594 (1944). - c) Wall, F. T., ibid. 2050. - d) Melville, H. W., Noble B. u. Watson, W. F., J. Polym. Sci. **2**, 229 (1947). — (56) Skeist, J., ibid. **68**, 1781 (1946). — (57) Kern, W., Makrom Chem. **1**, 199 (1947). — (58) Walling, Ch. u. Briggs, E. R., J. A. Ch. S. **68**, 1774 (1946). — (59) Alfrey, T. u. Goldfinger, G., J. Chem. Phys. **12**, 322 (1944); **14**, 115 (1946). — (60) Simha, R. u. Branson, H., ibid. **12**, 253 (1944); Stockmayer, W. H., ibid. **13**, 199 (1945). — (61) Mayo, F. R., Lewis, F. M. u. Walling, Ch., Disc. Far. Soc. **2**. 285 (1947). — (62) Lewis, F. M., Mayo, F. R. u. Hulse, W. F., J. A. Ch. S. **67**, 1701 (1945); Alfrey, T. u. Harrison, J. G., jr., J. A. Ch. S. **68**, 299 (1946); Alfrey, T., Merz, E. u. Mark, H., J. Polym. Sci. **1**, 37 (1946); Alfrey, T., Goldberg, A. J. u. Hohenstein, W. P., J. A. Ch. S. **68**, 2464 (1946); Nozaki, K., J. Polym. Sci. **1**, 455 (1946); Alfrey, T. u. and. ibid. **3**, 157, 297 (1948). — (63) Price, C. C., J. Polym. Sci. **1**, 83 (1946); Alfrey, T. u. Price, C. C., ibid. **2**, 101 (1947). — (64) Walling, Ch. u. Mayo, F. R., Disc. Far. Soc. **2**, 295 (1947). — (65) Bartlett, P. D. u. Nozaki, K., J. A. Ch. S. **68**, 1495 (1946). — (66) a) Hohenstein, W. P., Vingiello, F. u. Mark, H., India Rubber World **110**, 291 (1944). - b) Hohenstein, W. P., Polym. Bull. **1**, 13 (1945). - c) Hohenstein, W. P. u. Mark, H., J. Polym. Sci. **1**, 127, 549

(1946). — (67) a) Fryling, C. F. u. Harrington, E. W., Ind. Eng. Chem. **36**, 114 (1944). - b) Hughes, E. W., Sawyer, W. M. u. Vinograd, J. R., J. Chem. Phys. **13**, 131 (1945). — (68) Harkins, W. D., J. Chem. Phys. **13**, 381 (1945); **14**, 47 (1946); J. A. Ch. S. **69**, 1428 (1947). — (69) Hohenstein, W. P., Siggia, S. u. Mak, Hr., India Rubber World **111**, 173 (1945). — (70) Fordyce, R. G. u. Chapin, E. C., J. A. Ch. S. **69**, 581 (1947); Fordyce, R. G. u. Ham, G. E., ibid. 695; Fordyce, R. G., ibid. 1903. — (71) Breitenbach, J. W., Kolloid. Z. **109**, 119 (1945). — (72) a) Kolthoff, I. M. u. Dale, W. J., J. A. Ch. S. **67**, 1672 (1945). - b) Kolthoff, I. M. u. Dale, W. J., ibid. **69**, 441 (1947). - c) Bovey, F. A. u. Kothoff, I. M., ibid. 2143. — (73) Price, C. C. u. Adams, C. E., ibid. **67**, 1674 (1945). — (74) Siggia, S., Hohenstein, W. P. u. Mark, H., India Rubber World **111**, 436 (1945). — (75) Frilette, V. J. u. Hohenstein, W. P., J. Polym. Sci. **3**, 22 (1948). — (76) Harkins, W. D. u. Mitarb., J. Chem. Phys. **14**, 214, 215 (1946); **15**, 209, 496, 763 (1947); J. Colloid Sci. **1**, 105 (1946). — (77) Fikentscher, H., Angew. Chem. **51**, 433 (1938). — (78) Montrol, E. W., J. Chem. Phys. **13**, 337 (1945). — (79) Corrin, M. L., J. Polym. Sci. **2**, 257 (1947).

Die Jahresringe der Bäume als Hilfsmittel der Klimatologie und Chronologie.

Von Bruno Huber.

Jeder weiß, daß in unseren Breiten das Holz der Bäume in Jahresringen angelagert wird, die im Stamm in der Regel ein bis wenige Millimeter breit und daher auch dem freien Auge deutlich erkennbar sind. Sie kommen dadurch zustande, daß am Beginn der Vegetationsperiode bei günstiger Wasser- und spärlicher Assimilatversorgung weitere und dünnwandigere Elemente gebildet werden als späterhin bei abnehmendem Wassergehalt und steigender Erzeugung organischer Speicherstoffe. Diese unterschiedliche Gestaltung des „Früh-" und „Spätholzes"[1]) entspricht auch den Bedürfnissen des Baumes, indem das poröse Frühholz vorwiegend Wasserleitbahnen zur Versorgung der jungen Triebe enthält, während das Spätholz die erforderliche Vermehrung der Festigungselemente nachholt und zugleich, besonders bei laubabwerfenden Gehölzen, Speicherzellen (Parenchym) zur Aufnahme von Assimilaten bereitstellt.

Als ein Gegenstück zu den Jahresringen der Bäume haben sich viele Bändertone erwiesen, deren Schichtung (*Warven*, ripple marks) auf einer stärkeren Einschwemmung organischen Materials während der Vegetationsperiode beruht (2). Auch die oft recht auffällige Schmutzbänderung der Gletscher (*Ogiven*) konnte auf Grund des eingewehten Blütenstaubes als Jahresschichtung erwiesen werden, wobei die Schmutzschichten auf der vermehrten Staubeinwehung während des Sommers beruhen. Das Stromlinienprofil der Ogiven leistet bei der Verfolgung der Fließbewegung der Gletscher wertvolle Dienste (3).

I. Die jährlichen Breitenschwankungen als klimatisches Merkmal (Dendroklimatologie).

Die *durchschnittliche* Breite der Jahresringe nimmt mit dem Alter eines Baumes ab. Nach den sehr umfangreichen und eingehenden Untersuchungen der forstlichen Zuwachs- und Ertragslehre (4) wird diese oft schon nach wenigen Jahren einsetzende Abnahme des jährlichen Durchmesserzuwachses freilich in den ersten Jahrzehnten durch den wachsenden Umfang mehr als aufgewogen, so daß die Flächenzuwächse und damit die gesamte Holzmassenproduktion des Einzelstammes je nach Holzart und Bonität erst zwischen dem 40. und 100. Lebensjahr (am spätesten bei Tanne) zu kulminieren pflegen.

Die *Schwankungen von Jahr zu Jahr* beruhen dagegen, da Individuum und Standort gleich bleiben — von groben Beschädigungen durch Insektenfraß oder Wipfelbrüche abgesehen — ganz vorwiegend auf klimatischen Ursachen, weshalb Pokorny bereits 1867 die Jahresringe der Bäume als „wahre meteorologische Jahrbücher" bezeichnete (5). Die neueren Untersuchungen haben diesen Ausspruch in größtem Umfange bestätigt und der Jahrringforschung zur Ermittlung des Klimas vor Beginn moderner meteorologischer Aufzeichnungen und in spät erschlossenen Ländern einen mächtigen Auftrieb gegeben.

Am besten eignen sich für solche Untersuchungen Gebiete, in denen *ein* Witterungsfaktor für den Holzzuwachs begrenzend in den Vordergrund tritt. In den Trockengebieten der Erde ist das ganz eindeutig der Niederschlag. Im pazifischen Nordamerika folgt die Jahrringbreite der weitverbreiteten Douglasie *(Pseudotsuga Douglasii und macrocarpa)* mit einem sehr hohen Korrelationskoeffizienten (0,85) der winterlichen Niederschlagsmenge (Oktober bis Juni), während die erst nach Abschluß des Holzzuwachses fallenden und großenteils rasch wieder verdunstenden Sommerniederschläge (Juli bis September) ohne nachweisbaren Einfluß auf die Jahrringbreite bleiben (6).

Unter diesen Umständen konnten die Jahresringe der Douglasie zur Rekonstruktion der Niederschlagsverhältnisse im gesamten Einzugsbereich des Colorado (50 verschiedene Standorte) für die letzten 700 Jahre benützt und damit die Energiewirtschaft auf eine weitschauende Planung gegründet werden. Die Kriegswirtschaft konnte sich auf die Feststellung stützen, daß die Wasserführung nur durchschnittlich zweimal im Jahrhundert unter die Hälfte des langjährigen Mittels sinkt und daß in den letzten 658 Jahren nur dreimal zwei solche Jahre aufeinanderfolgten.

Die amerikanischen Autoren geben genaue Anweisungen, welchen Örtlichkeiten die Testproben zweckmäßig zu entnehmen sind: Steilhänge bieten die beste Gewähr, daß die Wasserversorgung des Baumes völlig aus den laufenden Niederschlägen bestritten wird. Verschiedene Holzarten erweisen sich überdies als ungleich empfindlich (sensitiv). Als Maß der Empfindlichkeit bewährt sich die durchschnittliche lineare Breitenschwankung von Jahr zu Jahr (nicht zu verwechseln mit der bekannten mittleren quadratischen oder Standardabweichung σ); sie beträgt beispielsweise bei unseren Mittelkurven 28% für Buche, rund 16% für Tanne und Fichte und etwa 18% für Eiche (7).

In Anatolien richtet sich die Frühholzbreite der Kiefern (Pinus silvestris und nigra) nach den laufenden Frühjahrsniederschlägen, während das Anhalten des Zuwachses in den trockenen Sommer hinein und damit die Spätholzbreite von der Größe der Wasserreserven abhängt und als Maß der gespeicherten Winterniederschläge dienen kann (8). Auch in Südwestafrika folgt die Breite der nur bei wenigen Holzarten ausgeprägten Jahresringe den Niederschlägen; einschlägige Untersuchungen konnten dort die Besorgnisse der Pflanzer vor einer fortschreitenden Austrocknung des Landes zerstreuen (9).

In Skandinavien ist die Korrelation zwischen Jahrringbreite und Niederschlägen schwach negativ, d. h. nasse Jahre haben einen schwächeren Zuwachs, weil *im Norden die Wärme* zum *Minimumfaktor* wird. Zur Sommertemperatur ergeben sich positive Korrelationskoeffizienten (10). Ähnliches gilt bei uns für die Bäume des Hochgebirges. So konnte mein Schüler Artmann in einer noch unveröffentlichten Dissertation zeigen, daß die Jahrringbreite der Zirbelkiefer

[1]) Diese elastischen Bezeichnungen sind korrekter als die früher vielfach üblichen Bezeichnungen Frühjahrs- und Herbstholz, weil die Holzerzeugung bei uns bereits im August zu erlöschen pflegt; die Umstellung vom Früh- zum Spätholz erfolgt im allgemeinen bald nach Sommersonnenwende, bei den ringporigen Laubhölzern bereits mit dem Laubaustrieb (1).

in den bayerischen Alpen weitgehend der mittleren Sommertemperatur, mittleren sommerlichen Mittagstemperatur und Sonnenscheindauer des Zugspitzobservatoriums entspricht.

In Mitteleuropa begegnen ähnlich gerichtete Untersuchungen wie auf vielen anderen Gebieten größeren Schwierigkeiten, weil Wärme und Feuchtigkeit in schwer entwirrbarer Weise zusammenwirken. Greift man Extremjahre heraus, so zeigt sich, daß sowohl die durch trockene Sommer ausgezeichneten Jahre 1904, 1911, 1922/23, 1928/29, 1934/35 und 1947, wie die strengen Winter 1928/29, 1939/40 starke Einbrüche der Jahrringbreite im Gefolge hatten. Es ist daher nicht ganz leicht, nun umgekehrt aus einem Minimum der Jahrringbreite eindeutig auf das auslösende Ereignis zurückzuschließen. Nach den Erfahrungen meiner Mitarbeiterinnen Müller-Stoll (7) und von Jazewitsch (11) eröffnet aber die Analyse der Jahrringkurven möglichst *mehrerer Holzarten* die Aussicht auf eine solche klimatische Auswertung auch für Mitteleuropa und klimatisch ähnliche Gebiete. So sind die Frostminima bei Tanne und Buche, die Dürreminima bei Fichte und Kiefer ausgeprägter, erstere folgen unmittelbar dem strengen Winter, letztere neigen zu mehrjährigen Depressionen mit einem oft um ein bis zwei Jahre verspäteten Tiefstpunkt.

II. Datierung auf Grund der Jahrringfolge (Dendrochronologie).

Den durch vier Jahrzehnte mit bewundernswerter Konsequenz fortgeführten Untersuchungen des Amerikaners Douglass und seiner Schule, die sich heute bereits auf viele tausend Einzelproben mit rund einer Million vermessener Jahrringe stützen[2]), schwebte ursprünglich ein anderes Ziel vor: Von der Astronomie kommend, hoffte Douglass in den langlebigen Bäumen Nordamerikas Anhaltspunkte für langfristige Perioden zu finden. Trotz der Entwicklung besonderer Geräte zur Periodenforschung (Zyklograph, Zykloskop) führten die Untersuchungen in diesem Punkte nicht zum erhofften Ergebnis: Über die bekannte etwa elfjährige Sonnenfleckenperiode hinaus, die sich in vielen Baumkurven deutlich widerspiegelt, ließen sich keine klaren ± Perioden nachweisen, vielmehr trat gerade umgekehrt immer eindeutiger die absolute *historische Einmaligkeit der Jahrringbreitenschwankungen* zutage. Auf diese Weise entwickelte sich die Jahrringforschung unerwartet zu einem der elegantesten Hilfsmittel einer aufs Jahr genauen Chronologie.

1. *Theorelische Grundlagen.*

Die theoretischen Grundlagen des Verfahrens sind einleuchtend: Selbst wenn wir uns nur auf die Betrachtung des Kurvensinnes — steigend oder fallend — beschränken, gibt es über 50 Jahre hinweg bereits 2^{50} = rund 1000 Billionen verschiedene Möglichkeiten, so daß, sofern das Klima nicht eine strenge rhythmische Wiederkehr kennt, der durchaus einmalige Charakter des tatsächlichen Ablaufes ohne weiteres einleuchtet. Nur bei wesentlich kürzeren Kurvenabschnitten können rein zufällige Ähnlichkeiten vorkommen. Sobald daher für ein Gebiet und eine Holzart an datiertem Material die Standardfolge der Jahrringbreiten festgelegt ist, müssen sich weitere Holzproben auf Grund ihrer Jahrringfolge datieren lassen, ähnlich wie ein Sicherheitsschlüssel schon auf Grund der Variation weniger Zähne garantiert nur in ein einziges Schloß paßt. Die Möglichkeit einer solchen Identifizierung leuchtet um so mehr ein, als im Zeitalter der Kennkarte die Einmaligkeit des Fingerabdrucks (Daktyloskopie) jedermann geläufig ist.

2. *Praktisches Verfahren.*

In der Praxis gestaltet sich das Verfahren freilich schwieriger, und zwar deswegen, weil auch gleichzeitig erwachsenes Material infolge der biologischen Mannigfaltigkeit *nicht wirklich identische, sondern nur ähnliche Jahrringkurven* aufweist. Es gilt daher, „Maßstäbe dafür zu finden, bei welchem Grad von Ähnlichkeit Gleichzeitigkeit anzunehmen ist, bei welchem Grad von Unähnlichkeit sie bestritten werden kann" (12). Angesichts der Flauheit, welche unsere mitteleuropäischen Kurven im Vergleich zu den pazifischen aufweisen, haben wir auf diese *Objektivierung des Verfahrens* ganz besondere Sorgfalt verwendet.

Wir messen die Jahrringbreiten grundsätzlich mit dem Auflicht-Mikroskop (Jahrring-Mikroskop bzw. Kreuzverschiebungs-Stativ von Leitz) bei etwa 25facher Vergrößerung (Ultropak-Objektiv 3,8x und Meßokolular 6x), subfossile Moorhölzer erforderlichenfalls an Dünnschnitten im Durchlicht (13). Die Jahre werden als Abszisse, die Ringbreiten darüber als Ordinaten in logarithmischem Maßstab (auf halblogarithmischem Papier der Fa. Schleicher & Schüll, Einbeck/Hann.) aufgetragen, wodurch wir die von anderen Autoren geübte sehr zeitraubende Umrechnung aller Zahlen auf gleiche durchschnittliche Wüchsigkeit ersparen. Durchscheinendes Papier und von unten durchleuchtete Glastische erleichtern den Vergleich der mit Tusche ausgezogenen Kurven.

Als objektives, auf den gesamten Kurvenverlauf gestütztes Ähnlichkeitsmaß hat sich in unseren Untersuchungen das *Gegenläufigkeitsprozent* ausgezeichnet bewährt: wenn zwei Kurven nichts miteinander zu tun haben, ist es gleich wahrscheinlich, daß sie von einem Jahr zum nächsten gleichsinnig wie gegensinnig verlaufen; d. h. über eine längere Zeit hinweg müssen sich mit einer mit der Kurvenlänge (Zahl der Jahre = a) gesetzmäßig abnehmenden Streuung ($\sigma = 50 : \sqrt{a}\%$) 50% Gegenläufigkeiten ergeben. Synchrone Kurven sind demgegenüber durch kleinere Gegenläufigkeitsprozente gekennzeichnet. Dabei weisen aber nach dem vorhin Gesagten selbst Teile eines Individuums, ja selbst verschiedene Radien einer Stammscheibe keineswegs völlige Übereinstimmung, sondern bereits etwa 10—20%, verschiedene Individuen desselben Standorts etwa 20—25% Gegenläufigkeiten auf. Mit dem Wechsel von Standort und Holzart klingt die Ähnlichkeit weiter ab, wie nachstehende Tabelle lehrt, die der Dissertation von Frau Müller-Stoll entnommen ist (7):

	Gegenläufigkeitsprozent					
	innerhalb derselben Holzart			zwischen verschiedenen Holzarten		
	Ta/Ta	Bu/Bu	Fi/Fi	Bu/Ta	Ta/Fi	Bu/Fi
innerhalb der Beskiden . .	24	30	32	36	41	44
zwischen verschiedenen Gebirgen Mitteleuropas .	35	38	40	42	45	45

Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Tabelle, das nicht vorhergesehen werden konnte, ist, daß die Kurvenähnlichkeit mit dem Wechsel des Standorts selbst über bedeutende Entfernungen (Beskiden — Erzgebirge — Alpen — Vogesen, d. s. bis zu 1500 km) für *eine* Holzart langsamer abnimmt als auf demselben Standort beim Wechsel der Holzart; d. h. das Klima Mitteleuropas ist einheitlicher als das physiologische Verhalten verschiedener Holzarten, wie Tanne/Fichte oder gar Buche/Fichte. Bezüglich der biologischen Ähnlichkeitsreihe der mitteleuro-

[2]) Die beteiligten Forscher sind in der Tree-Ring Society zusammengefaßt, die eine Vierteljahrsschrift „Tree-Ring Bulletin" herausgibt und jährliche Tagungen abhält. Außerdem besteht in Tuscon/Arizona ein besonderes Jahrringlaboratorium der University of Arizona.

päischen Holzarten — es ergibt sich kein lineares, sondern ein mehrdimensionales Ähnlichkeitsdiagramm — muß auf die Originalarbeit Müller-Stoll verwiesen werden. Auf Grund dieses Gegenläufigkeitskriteriums lassen sich nunmehr Synchronisierungsaufgaben innerhalb Mitteleuropas exakt lösen, wie zahlreiche blinde Datierungsübungen beweisen. Diese Feststellung ist auch für den Zusammenbau einer mitteleuropäischen Jahrringchronologie aus Proben verschiedener Gegenden wichtig und ermunternd.

Immerhin ist ein Abklingen der Ähnlichkeit mit der Entfernung unverkennbar und damit mindestens für die Jahresringe der Bäume die optimistische Erwartung des verdienten Altmeisters der nordischen Warvenforschung, De Geers und seiner Frau (2), widerlegt, daß die Schwankungen der Ringbreite auf einen kosmischen Faktor zurückgingen und daher weltweite Gültigkeit hätten (Telekonnektion). Bereits zwischen Mitteleuropa und Skandinavien und erst recht zwischen Europa und Nordamerika ergeben sich von 50% kaum mehr merklich abweichende Gegenläufigkeiten. Schon Ording (10) ist an Hand der Berechnung von Korrelationskoeffizienten zur gleichen Auffassung gelangt.

In Wirklichkeit ist die Ähnlichkeit synchroner Kurven größer als es nach dem Gegenläufigkeitsprozent des *gesamten* Kurvenverlaufes erscheint, weil dabei flaue Kurvenabschnitte, in denen Gegenläufigkeiten naturgemäß weniger besagen, ebenso gewertet werden wie ausgeprägte Weiserjahre. Wir differenzieren daher neuerdings die Gegenläufigkeitsstatistik nach Schwellenwerten, indem wir die Gegenläufigkeiten der unter 25% und über 50% ausschlagenden Jahre besonders zählen (fraktionierte Gegenläufigkeitsstatistik). Dabei ergab sich beispielsweise für ein bestimmtes Fichtenmaterial mit durchschnittlich 18% Gegenläufigkeit, daß die unter 25% ausschlagenden Kurvenabschnitte 28,4%, die 25—50% ausschlagenden nur noch 8,8% Gegenläufigkeit aufwiesen, während bei Ausschlägen über 50% überhaupt keine Gegenläufigkeiten auftraten (Fig. 1). Wir kommen auf diese Weise auch zu einer objektiven Definition der Weiserjahre und können ihre Häufigkeit in verschiedenen Zeiten sowie bei verschiedenen Holzarten streng vergleichbar untersuchen. Näheres bringt die Dissertation von Jazewitsch (11).

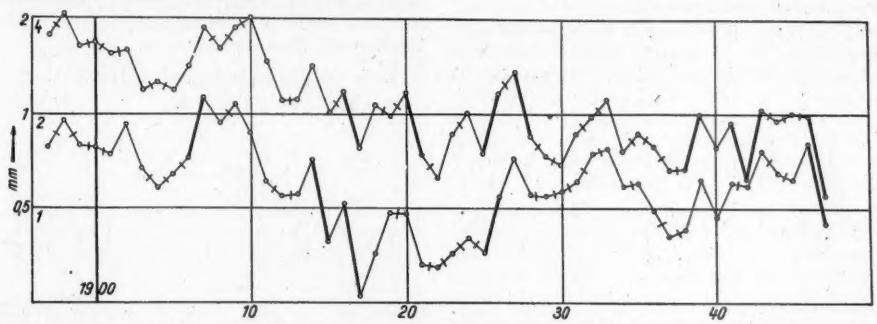


Fig. 1. Schwankungen der Jahrringbreite zweier Fichten desselben Bestandes (beides Mittelkurven von je vier Radien aus 2 m Stammhöhe; Forstamt Bayreuth-West). Abszisse: Jahre (1897—1947), Ordinate: Ringbreite in Millimetern (logarithmische Skala; für die obere Kurve gelten die Zahlen links, für die untere die rechts der Ordinate). Ausschläge unter 25% des kleineren Wertes (Klasse 1) durchgestrichen, solche über 50% (Klasse 3) fett. Die mittlere Gesamtgegenläufigkeit von 18% (zweimal neun gegenläufige Abschnitte auf 50 Jahre) setzt sich aus 28,4% Gegenläufigkeit in der Klasse 1 (15 Abschnitte von 53) und 8,8% der Klasse 2 (3 von 34) zusammen, während 13 der Klasse 3 keine Gegenläufigkeit aufweisen. Nach W. von Jazewitsch.

3. *Aufbau einer mitteleuropäischen Jahresringchronologie.*

Nachdem wir an rezentem Material die Möglichkeit einer Jahrringchronologie auch für Mitteleuropa sichergestellt haben, stehen wir nunmehr vor der Aufgabe, nach Möglichkeit eine ähnlich langjährige Chronologie zusammenzubauen, wie sie die Amerikaner besitzen. Diese verfügen neben der einzigartigen *Sequoja*-Chronologie, bei der einzelne Individuen über 3000 Jahre umfassen, über eine durch „Überbrückung" von durchschnittlich 200jährigen Stücken zusammengefügte *Pinus ponderosa*-Chronologie, die lückenlos bis 150 v. Chr. zurückreicht und die Datierung der meisten Indianersiedlungen des Westens ermöglicht, bei denen diese Kiefer das wichtigste Bauholz darstellt (14).

Tabelle 1. *Jahrringbreite in Prozent des 10jährigen Mittels. Maxima kursiv, Minima fett.*

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
									A. Fichte.											
1740	117	101	112	111	119	119	108	91	80	84	75	93	118	109	108	95	90	103	96	94
1760	95	101	108	95	100	114	102	98	101	98	91	98	113	104	110	108	106	102	93	84
1780	85	92	92	94	96	97	102	103	107	115	102	107	95	90	92	81	78	78	86	116
1800	105	86	90	85	99	84	80	110	114	124	113	98	104	119	108	99	97	98	99	91
1820	84	89	86	92	100	109	104	98	107	105	109	125	114	108	113	93	80	80	86	102
1840	101	110	**95**	**87**	97	110	*120*	100	102	88	98	111	105	113	112	107	97	105	**86**	**81**
1860	**84**	102	*116*	108	99	104	*107*	*110*	**82**	**81**	**89**	100	*111*	*112*	91	99	88	**85**	96	*108*
1880	*111*	*108*	*110*	98	*116*	101	106	**88**	**91**	**89**	103	*105*	103	95	105	110	83	106	110	93
1900	91	108	100	*117*	108	88	**68**	89	102	102	*118*	108	**92**	94	101	107	*124*	99	99	88
1920	88	85	**79**	**73**	98	123	*130*	*130*	107	**87**	**88**	113	94	99	*123*	96	99	104	83	102
1940	**88**	91	98	74																
									B. Buche.											
1700	56	78	67	80	98	108	106	114	156	108	**101**	142	113	91	76	96	85	98	100	100
1720	97	85	89	102	107	99	92	117	88	111	116	94	98	113	102	108	89	106	92	108
1740	92	**61**	86	125	122	110	86	89	103	110	109	106	112	94	112	87	91	120	89	87
1760	79	99	63	91	99	100	121	111	96	126	124	110	92	113	105	111	92	97	98	89
1780	96	100	83	112	103	101	94	107	107	94	101	98	118	101	110	**84**	124	111	110	77
1800	67	118	94	82	100	109	91	106	95	104	100	102	113	119	106	89	96	113	92	90
1820	94	96	96	86	93	98	103	86	120	124	100	132	110	105	122	84	74	109	93	99
1840	73	82	108	68	110	121	101	94	105	98	114	115	129	114	94	114	113	114	**64**	87
1860	**57**	107	111	*152*	103	89	74	105	100	**61**	99	*124*	*119*	*125*	**47**	89	88	79	112	*136*
1880	81	104	95	*132*	*142*	94	100	111	**46**	75	103	106	101	75	96	*126*	100	103	106	117
1900	**69**	107	97	101	*114*	**77**	101	105	109	90	99	108	**80**	**75**	139	98	116	*120*	**68**	90
1920	103	98	96	100	*113*	*117*	*111*	*110*	**87**	**82**	**85**	100	*118*	*115*	92	102	**73**	81	98	*121*
1940	99	115	**64**	108																

Wir haben erst einmal an rezentem Material die Möglichkeit einer Jahrringchronologie für Mitteleuropa erhärtet und die dazu erforderlichen Methoden entwickelt und verfeinert. Infolgedessen möchte ich vorläufig nur die durch reichliche Parallelproben gesicherten Mittelwerte für Fichte und Buche ab 1700 aus Frau Müller-Stolls Dissertation (7) in der vorstehenden Tabelle wiedergeben, in welcher die wichtigsten Minima durch Fett-, die Maxima durch Kursivdruck hervorgehoben sind.

Als weitere Bausteine werden gegenwärtig eine Eichenchronologie des Spessarts und eine Eichen- und Fichten-Chronologie des Gebälks der Münchener Frauenkirche (von 1470 rückwärts) bearbeitet. Holdheide verfügt über eine umfangreiche, noch unveröffentlichte Eichen-Chronologie der Wolliner Vineta-Ausgrabungen (um 1000 n. Chr.), die durch eine große Wuchsdepression gekennzeichnet ist.

Noch nicht an die Jetztzeit angeschlossene Chronologien können zunächst in sich zu *relativen Chronologien* verarbeitet werden. Auf diese Weise konnten für die Außen- und Innenpalisade der bronzezeitlichen Wasserburg Buchau im Federsee (Moorkiefern-Pfähle) je etwa 120 Jahre umfassende Ringfolgen aufgestellt und jede der beiden Palisaden in sich als *einheitliches Bauwerk mit kurzer Bauzeit* erwiesen werden (13), ähnlich wie das Ording (15) für Raknehaugen gelang. Der Streit der Archäologen, ob es sich um eine einmalige Wehranlage (Reinerth) oder eine wiederholt erneuerte Viehhürde handle (Paret), war damit zugunsten der ersteren Auffassung entschieden. Die Außenpalisade der Wasserburg Buchau erwies sich außerdem einem Unteruhldinger Pfahlbau synchron (12). Die Synchronisierung dieser bronzezeitlichen Holzproben wurde dadurch wesentlich erleichtert, daß die jährlichen Ausschläge die rezenter Vergleichshölzer beträchtlich übersteigen. Das deutet auf ein bewegteres Klima, ohne daß vorläufig angegeben werden könnte, um welchen Witterungsfaktor es sich dabei im einzelnen handelt. Jedenfalls verspricht angesichts unserer reichen geschichtlichen und vorgeschichtlichen Holzfunde auch die mitteleuropäische Jahrringchronologie zu einem wertvollen Instrument unserer Klimageschichte und Chronologie zu werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, bitte ich zum Schluß um Überlassung einschlägigen Materials. Zur Gewinnung gesicherter Mittelwerte kommt dabei der Einsendung von möglichst vielen Parallelproben besondere Bedeutung zu.

München, Forstbotanisches Institut.

Eingegangen am 6. Juni 1948.

Literatur.

(1) Huber, B., Physiologische Rhythmen im Baum. Meteorol. Rundschau **1**, 144 (1947). — (2) De Geer, G., Geochronologia Suecica. Stockholm (1940). — (3) Vareschi, V., Die pollenanalytische Untersuchung der Gletscherbewegung. Veröff. Geobot. Institut Rübel, Heft 19 (1942). — (4) Vanselow, K., Einführung in die forstliche Zuwachs- und Ertragslehre. 2. Aufl. Frankfurt (1942). — (5) Pokorny, A., Über den Dickenzuwachs und das Alter der Bäume. Schriften Verein z. Verbreitung naturw. Kenntnisse. Wien **6**, (1867), zitiert nach Ording (10). — (6) Schulman, E., Tree-Ring Hydrology of the Colorado River Basin. Univ. of Arizona Bull. **16**, 4 (1945). - Tree-Ring Hydrology in southern California. Ebenda **18**, 3 (1947). — (7) Müller-Stoll geb. Kräusel, H., Vergleichende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Jahrringfolge von Holzart, Standort und Klima. Diss. Dresden 1945. Erscheint in Abh. Senckenb. Naturf. Gesellschaft Frankfurt. — (8) Gassner, G. und Christiansen-Weniger, F., Dendroklimatologische Untersuchungen über die Jahresringentwicklung der Kiefern in Anatolien. Nova Acta Leopoldina NF. **12** (1942). — (9) Walter, H., Die Jahresringe der Bäume als Mittel zur Feststellung der Niederschlagsverhältnisse in der Vergangenheit, insbesondere in Deutsch-Südwestafrika. Die Naturwiss. **28**, 607 (1940). — (10) Erlandsson, St., Dendro-chronological studies. Stockholms Högskolas Geokronol. Inst. Data 23, Uppsala (1936). - Ording, A., Arringanalyser på gran og furu. Meddelelser fra det Norske Skogsforsöksvesen **7**, 101 (1941). — (11) v. Jazewitsch, W., Diss. München 1948 — (12) Huber, B., Über die Sicherheit jahrringchronologischer Datierung. Holz **6**, 263 (1943). — (13) Huber, B., und Holdheide, W., Jahrringchronologische Untersuchungen an Hölzern der bronzezeitlichen Wasserburg Buchau am Federsee. Berichte d. dtsch. bot. Ges. **60**, 261 (1942). — (14) Douglass, A. E., Estimated Ring Chronology, 150—1934 A. D. Tree-Ring Bull. **6**, Beilage (ohne Seitenzahl) (1940). — (15) Ording, A., Forest historical analyses from Raknehaugen. Medd. Norske Skogsforsöksvesen **8**, 1 (1941). —

Kurze Originalmitteilungen.

Zur Theorie der Kurzwellenstrahlung der Sonne.

Über die Deutung der Strahlung der Sonne im Meterwellengebiet sind in der letzten Zeit mehrere Untersuchungen veröffentlicht worden.

Wie insbesondere A. Unsöld[1]) und D. F. Martyn[2]) gezeigt haben, ist der ruhige Anteil der Strahlung als Temperaturstrahlung der Korona, zu der unterhalb einer Wellenlänge von einigen Dezimetern die Temperaturstrahlung der Chromosphäre tritt, quantitativ verständlich. Es scheint eine vernünftige Näherung zu sein, für die Bewegung der freien Elektronen der Korona thermisches Gleichgewicht anzunehmen, so daß nach dem Kirchhoff'schen Satze die Emission aus der Absorption, die im wesentlichen durch Frei-frei-Übergänge im Felde der Ionen erfolgt, berechnet werden kann. Eine Komplikation bedeutet dabei, daß der Brechungsindex ebenfalls ortsabhängig ist. Unsöld vernachlässigt bei der Berechnung der Strahlungsintensität über der Sonnenscheibe diesen Effekt, während Martyn ihn stark vereinfacht in Rechnung zieht und zu Resultaten gelangt, die von den Unsöld'schen erheblich abweichen. Eine genaue Rechnung ist jedoch möglich und vom Verf. durchgeführt worden. Es wurde zunächst für verschiedene Frequenzen aus der Elektronendichte der Korona (von v. d. Hulst[3]) verbesserte Baumbach'sche Werte[4]), der Brechungsindex und daraus der Weg verschiedener zur Erde gelangender Strahlen berechnet. Dann wurde längs dieser Strahlen die Absorption berechnet. Da die Streuung vollständig vernachlässigbar ist und die Temperatur der Korona mangels genauer Kenntnis als gleichförmig (zu $0{,}5 \cdot 10^6$ Grad) angenommen wurde, folgt hieraus die Ausstrahlung. Die so gewonnenen Intensitätskurven stimmen mit den von Unsöld angegebenen genauer überein, als der Zuverlässigkeit der zu Grunde gelegten Annahmen entspricht; lediglich die Aufhellung des Randes im Dezimeter-Bereich ist durch die Brechung scheinbar ein wenig nach innen verschoben (auf 0,95 Sonnenradien bei $\lambda = 33$ cm). Bei der im cm-Bereich wesentlichen Chromosphärenstrahlung ist die Veränderlichkeit des Brechungsindex überhaupt unerheblich.

Ein etwa vorhandenes Magnetfeld würde in dem Bereich, in dem die Korona praktisch schwarz strahlt (d. h. $\lambda > 50$ cm) nichts Merkliches ändern. Brechungsindex und Absorption wären für den Strahlungsanteil, der in dem Sinne zirkular polarisiert ist, in dem die Elektronen in dem Magnetfeld umlaufen, anders als für den entgegengesetzt polarisierten; dies würde dann aber nur am Rande, in dem die Korona bereits merklich durchlässig ist, zu einer etwas bevorzugten Emission der einen Komponente führen. Die Überlegung einiger Autoren[5]), daß dadurch, daß in einem Magnetfeld alle Elektronen mit ihrer thermischen Geschwindigkeit Spiralen um die Feldlinien beschreiben und dabei Strahlung der Umlaufsfrequenz emittieren, eine Ausstrahlung von dieser Frequenz zustande kommt, die stärker ist als die zur Elektronentemperatur gehörige schwarze Strahlung, ist sicher unzulässig.

Damit entfällt auch die Möglichkeit, die erhebliche Verstärkung der Strahlung bei Sonnenfleckentätigkeit einfach nach diesem Mechanismus als Effekt des Mag-

netfeldes der Flecken aufzufassen. Andererseits ist es auch nicht notwendig, daß diese Störstrahlung ebenfalls thermischen Ursprungs ist, denn der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist sicher bereits dann befriedigt, wenn die zusätzlich ausgestrahlte Energie als mechanische Energie in Form von Stoßwellen oder als magnetische Feldenergie in die Korona tranportiert wird. Gegen die thermische Deutung spricht dazu die Notwendigkeit, äußerst hohe Temperaturen zu postulieren (bis zu 8.10^{13} Grad, d. h. Temperaturen, bei denen bereits in beträchtlichem Maße Neutronen- und Protonenpaare erzeugt werden müßten), da die Strahlung sicher nur aus einem relativ kleinen Gebiete über einem Flecken stammt[6]). Auch während der Wiederherstellung des statistischen Gleichgewichtes von etwa 5.10^5 Grad nach einer Störung ist eine solche Überschreitung des Planckschen Gesetzes nicht möglich.

Bei einer besonders heftigen chromosphärischen Eruption am 25.7.1946, 16^{21} GMT wurde eine Koinzidenz eines plötzlichen Anstieges kosmischer Strahlung[7]) mit einem ungewöhnlichen Anstieg der Kurzwellenstrahlung der Sonne[8]) beobachtet. Trotzdem liegt ein Zusammenhang in dem Sinne, daß die Kurzwellenstrahlung von mit mehr als 10^9eV kinetischer Energie umlaufenden Teilchen abgestrahlt sein könnte, sicher nicht vor; denn die vorhandenen Magnetfelder reichen nicht entfernt aus, um eine Umlaufsfrequenz gleich der Frequenz der beobachteten (zirkular polarisierten!) Strahlung zu erzwingen.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

A. Schlüter.

Eingegangen am 31. Juli 1948.

[1]) Unsöld, A., Naturwiss. **34**, 194 (1947).
[2]) Martyn, D. F., Proc. Roy. Soc. (A) **193**, 44 (1948).
[3]) van de Hulst, Aph. J **105**, 487 (1947).
[4]) Baumbach, S., Astr. Nachr **263**, 121 (1937)
[5]) Kiepenheuer, K. O., Nature **158**, 340 (1946) — Denisse, J. F., Ann. d. Astroph. **10**, 1 (1947).
[6]) Experimentelle Beweise: Ryle, M., und Vonberg, D. D., Proc. Roy. Soc. (A) **193**, 98 (1948). McReady, L. L., Pawsey, J. L., und Payne-Scott, R., Proc. Roy. Soc. (A) **190**, 357 (1947).
[7]) Scott E., Forbush, Phys. Rev. **70**, 771 (1946).
[8]) Lovell, A. C. B., und Banwell, C. J., Nature **158**, 517 (1946). Daß diese Koinzidenz in diesem Falle tatsächlich experimentell erwiesen ist, scheint in der Literatur nicht bekannt zu sein.

Die Nullpunktsentropie des asymmetrischen Dideuterioäthylens $CH_2=CD_2$ als Beispiel eines Isotopieeffektes allgemeiner Natur.

Bei einer Reihe von Stoffen mit Molekülgittern treten hinsichtlich der Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes Schwierigkeiten auf, die quantitativ in ihrer Nullpunktsentropie zum Ausdruck kommen. Beispiele hierfür bieten, um nur einige zu nennen, die unsymmetrischen Moleküle CO, NO, N_2O und CH_3D. Beim Monodeuteriomethan kommt die Nullpunktsentropie interessanterweise durch einen Isotopieeffekt zustande. Die Reinmoleküle CH_4 und CD_4 weisen keine Nullpunktsentropie auf.[1])

Ganz allgemein führt man das Auftreten einer Nullpunktsentropie darauf zurück, daß die Kristallgitter dieser Stoffe bei tiefen Temperaturen und am absoluten Nullpunkt selbst nicht völlig geordnet sind: Man nimmt an, daß die Molekülachsen eine vom Energieminimum abweichende mehrfache Orientierung besitzen. Bei den gestreckten Molekülen CO, NO und N_2O werden zwei um 180° verschiedene Richtungen besetzt. Beim Monodeuteriomethan nimmt die C—D-Achse in den einzelnen Molekülen an Stelle einer einzigen sämtliche vier Richtungen nach den Tetraedereckpunkten ein. Diese Vertauschbarkeit der Atomlagen bewirkt eine Mischentropie, für die im ersten Falle ein Betrag von $R \ln 2 = 1{,}377$ Clausius/Mol und im zweiten Falle ein Betrag von $R \ln 4 = 2{,}75$ Clausius/Mol zu erwarten ist. Die beobachteten Werte liegen bei CO, NO und N_2O unter dem theoretischen Betrag. Daraus folgt, daß die Molekülachsen zum Teil in eine Vorzugsrichtung weisen. Beim CH_3D wurde der theoretische Wert gefunden. Hier sind also alle vier Möglichkeiten statistisch völlig gleichwertig. Offenbar sind die Kraftfelder um ein H- und D-Atom einander so ähnlich, daß eine auch nur teilweise Ausrichtung der C—D-Achsen unterbleibt.

Dieses Verhalten des CH_3D wurde als charakteristisch für sämtliche isotopen Mischmoleküle angesehen. Eine wohl begründete Ausnahme, die wahrscheinlich die einzige bleiben wird, stellt der Isowasserstoff H—D dar.[2]) Alle anderen Mischmoleküle sollen den Effekt der Nullpunktsentropie zeigen. Die zur Bestätigung der für die D-Methane erwarteten Nullpunktsentropien (CD_3H: $S_0 = R \ln 4$ und CD_2H_2: $S_0 = R \ln 6$) führenden Messungen stehen noch aus.

Es erschien daher wünschenswert, den erwarteten Isotopieeffekt an einem anderen deuterierten Mischmolekül nachzuweisen. Wir wählten das asymmetrische Dideuterio-äthylen $CH_2 = CD_2$, da es sich verhältnismäßig einfach darstellen ließ. Außerdem zeigt eine Entropieuntersuchung des normalen Äthylens $CH_2=CH_2$, daß das Äthylengitter als geordnet anzusehen ist ($S_0 = 0$)[3]). Infolge der anzunehmenden Vertauschbarkeit der Wasserstoffisotope in den Gitterlagen ist beim $CH_2=CD_2$ eine Nullpunktsentropie von $R \ln 2$ zu erwarten.

Seine statistische Entropie läßt sich unter Weglassung des hier nicht interessierenden Kernspinanteils sofort anschreiben:

$$S_{stat} = 3/2\, R \ln M + R \ln T - R \ln p + R/2 \ln J_1 J_2 J_3 - R \ln s + S_s + 265{,}44\,.$$

Mit den Zahlenwerten: Gaskonstante $R = 1{,}986$ cal, Molgewicht $M = 30{,}065$, Versuchstemperatur $T = 169{,}40°$ abs., Gasdruck $p = 1$ Atmosphäre[4]), Trägheitsmomente $J_1 = 8{,}6 \cdot 10^{-40}$ g cm², $J_2 = 32{,}2 \cdot 10^{-40}$ g cm², $J_3 = 40{,}7 \cdot 10^{-40}$ g cm²[5]), Symmetriezahl $s = 2$, Schwingungsanteil $S_s = 0{,}03$ Clausius/Mol ergibt sich

$$S_{stat} = 49{,}84 \text{ Clausius/Mol.}$$

Zur Durchführung der nötigen thermischen und kalorischen Messungen standen 2,4 Liter Gas zur Verfügung, das durch Elektrolyse von α-Dideuterio-Propionsäure CH_3—CD_2—COOH gewonnen und durch mehrmalige Vakuumrektifikation sorgfältig gereinigt worden war.[6]) Seine Reinheit wurde durch Präzisionsmessungen des Molgewichtes und der Schmelzschärfe sichergestellt. Da die Propionsäure 99,45% ausgetauschtes Deuterium enthielt, bestand das Äthylen zu 98,9% aus $CH_2=CD_2$ und zu 1,1% aus $CH_2=CHD$. Die im einzelnen erzielten kalorischen Meßwerte werden anderen Orts ausführlich mitgeteilt.[7]) Hier seien nur die Ergebnisse der Entropieuntersuchung wiedergegeben.

Danach setzt sich die kalorische Entropie des gasförmigen Dideuterio-äthylens $CH_2=CD_2$ bei 169,40° abs. aus folgenden Anteilen zusammen:

	Clausius/Mol
Extrapolation $\int_0^{15} C_p\, d \ln T$ mit $\Theta = 124°$ abs.	0,27
Feste Phase von 15 → 104,56° abs.	13,00
Schmelzen: 802,4 cal bei 104,56° abs.	7,67
Flüssigkeit von 104,56 → 169,40° abs.	8,03
Verdampfung flüssig → gasf.: 3276 cal bei 169,40° abs.	19,33
Idealkorrektur	0,15
Konzentrationskorrektur	0,01
Summe: S_{kal}	$= 48{,}48 \pm 0{,}12$

Als Differenz der beiden Entropiewerte berechnet sich die Nullpunktsentropie des asymmetrischen Äthylens $CH_2=CD_2$ zu

$$S_0 = S_{stat} - S_{kal} = 1{,}36 \pm 0{,}12 \text{ Clausius/Mol}$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem erwarteten Betrag. Damit steht fest, daß die isotopen Atome H und D in dem untersuchten Temperaturbereich für die Gitterkräfte beim Dideuterio-Äthylen ebenso ununterscheidbar sind wie bei den D-Methanen. Was für die Wasserstoffisotope gilt, dürfte für sämtliche Isotope um so mehr Geltung haben, als mit fortschreitendem Atomgewicht die relativen Massenunterschiede immer geringer und die Isotope einander immer ähnlicher werden. Es stellt sich somit eine gewisse Parallele zum Gibbschen Paradoxon heraus.[8]) Die als Isotopieeffekt für Mischmoleküle zu erwartende Nullpunktsentropie wird sich mit den Sym-

metriezahlen s_R = maximale Symmetriezahl des Reinmoleküls und s_M = Symmetriezahl des Mischmoleküls ergeben zu

$$S_0 = R \ln s_R/s_M.$$

Eine Ausdehnung der Entropieuntersuchungen auf Temperaturen unterhalb 10° abs. und auf heute schon zugängliche andere Mischmoleküle wie $^{14}N—^{15}N$ $^{16}O—^{18}O$ verspricht wichtige Aufschlüsse.

Die Messungen wurden mit mehrfachen Unterbrechungen in den Jahren 1939 bis 1941 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München durchgeführt. Herrn Prof. K. Clusius bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verbunden.

August Kruis

z. Z. Gipswerk Späth & Söhne, Windsheim Mtfr.

Eingegangen am 27. Juni 1948.

[1]) Vergl. Eucken, A., Lehrbuch der Chemischen Physik, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Bd. II 2, Seite 712 ff. (1944).
[2]) Clusius, K., Popp, L. und Frank, A., Physica 4, 1105 (1937).
[3]) Egan, C. J. und Kemp, J. D., J. Amer. chem. Soc. 59, 1264 (1937).
[4]) Wegen der Berechtigung dieser Temperatur — Druck — Zuordnung sei auf die ausführliche Mittlg. in Z. Naturf. verwiesen.
[5]) Berechnet nach den von Thompson, H. W., Transactions Farad. Soc. 35, 697, (1939) angegebenen Werten unter Annahme gleicher Atomabstände.
[6]) Kruis, A., u. Schanzer, W., Z. Physikal. Chem. Abtlg. A, 191, 301 (1942).
[7]) Kruis, A., Zeitschrift f. Naturforschung erscheint demnächst.
[8]) Vergl. Eucken, A., Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik 11. Aufl. Bd. III, Braunschweig (1926).

Die spontane Einstellung von Gleichgewichtsformen.

Am Hexamethylentetraminkristall, dessen kubisch raumzentriertes Gitter annähernd als homöopolar mit überlagerten Dipolkräften betrachtet werden kann, hat R. Kaischew[1]) interessante Wachstums- und Verdampfungsversuche bei tieferen Temperaturen (unterhalb 90° C) ausgeführt. Danach umfaßt die Wachstumsform nur 011-Flächen. Beim Abdampfen solcher Wachstumsformen bilden sich Vizinalflächen aus, die die 011-Flächen pyramidenförmig überdecken. Beim Wachstum abgerundeter Kristalle (hergestellt nach einem speziellen Verfahren) entstehen (außer 011) noch die Flächen 001 und 112. Schließlich macht er die bedeutsame Beobachtung, daß an den Kristallen der Wachstumsform zusätzlich die Flächen 001 und 112 erscheinen, wenn man die Kristalle bei Zimmertemperatur einige Tage aufbewahrt. Kaischew selbst führt letztere Erscheinung auf Temperaturschwankungen und damit verbundene Wachstums- und Auflösungsvorgänge zurück, da ein Kriställchen, weitgehend auf konstanter Temperatur (die Schwankungen betrugen weniger als 0,1°) gehalten, auch nach 20 Tagen keine Änderung zeigte.

Diese Versuche wurden von uns wiederholt und vor allem nach verschiedenen Richtungen ausgedehnt, da das Hexamethylentetramin wegen seiner bequemen Eigenschaften offenbar ein besonders gutes Versuchsobjekt darstellt. Die Deutung, zu der wir insbesondere für das spontane Auftreten weiterer Flächen an der Wachstumsform gelangten, verleiht diesen Versuchen zudem grundsätzliche Bedeutung.

Wir konnten feststellen, daß die beschriebene Formänderung der Wachstumsform bei konstanter Temperatur erfolgt, daß hier also ein Vorgang der spontanen Einstellung der Gleichgewichtsform erstmalig beobachtet werden kann.

Im einzelnen wurde von uns beobachtet, daß sich an millimetergroßen Einkristallen der Wachstumsform 011 bei 20° C die Flächen 001 und 112 innerhalb einiger Tage ausbilden. Diese sind zunächst ganz schmal und vergrößern sich anfangs schneller, später langsamer, bis zu einer Grenzform, die etwa in einer Woche erreicht wird und näherungsweise als die Gleichgewichtsform anzusprechen ist. Die gleiche Feststellung konnte auch bei 0° C gemacht werden, nur dauert der Vorgang bei dieser Temperatur bis zum Sichtbarwerden der Flächen 001 und 112 schon einige Wochen. Wir konnten noch die für die Erklärung wichtige Beobachtung machen, daß nicht alle Kristalle gleich schnell dieser Änderung unterliegen und daß bei einigen überhaupt keine Änderung auftritt. Am sichersten beobachtet man die Formänderung an solchen Kristallindividuen, die mit arteigenen Kristallen in Berührung stehen, so daß sie mit diesen Hohlkanten und -ecken bilden.

Wir konnten ferner feststellen, daß sich bei höheren Temperaturen (170—195° C) sowohl der Wachstums- und Abdampfmechanismus als auch die Gleichgewichtsform grundlegend ändern. Das Wachstum und der Abbau (beim Abdampfen) gehen meistens über bereits sichtbare vielmolekulare Schichten vor sich, deren Umrandung vollkommen gerundet erscheint (bzw. beim Abdampfen nach der Lostrennung von der Kante eine gerundete Umrandung schnell erreichen). Die beim Tempern sich einstellende Gleichgewichtsform ist ein Rhombendodekaeder, an dessen Ecken und Kanten an Stelle der Flächen 001 und 112 nunmehr gerundete Gebiete auftreten, deren Umfang mit steigender Temperatur etwas zunimmt.

Das erste Problem für die Deutung besteht darin, den bisher für sichtbare Kriställchen für unmöglich gehaltenen Formausgleich beim Tempern zu klären. Dieser besteht hier in einem Abbau von vorhandenen Netzebenen an den zu kleinen 001- und 112-Flächen und in einem Aufbau von neuen Netzebenen an den zu großen 011-Flächen.

Die relativen Unterschiede in den Dampfdrucken der verschiedenen Flächen einer millimetergroßen Wachstumsform mit bereits sichtbaren 001- und 112-Flächen sind allerdings sehr gering. Die Hemmung des Reaktionsablaufs besteht trotzdem nicht primär in der Kleinheit der relativen Dampfdruckdifferenz, sondern ist erst durch die damit verbundene Volmersche zweidimensionale Keimbildungsarbeit gegeben, die beim Wachstum der 011-Flächen auftreten muß. Gelingt es also, die Energieschwelle der zweidimensionalen Keimbildungsarbeit zu beseitigen, so müßte der zur Gleichgewichtsform führende Änderungsvorgang an einem Kristall der Wachstumsform möglich sein. Diese Möglichkeit ist nun im vorliegenden Experiment gefunden und besteht darin, den Kristall auf einer geeigneten arteigenen oder fremden (Glas) Unterlage aufwachsen zu lassen, mit der einige der Kristallflächen Hohlkanten bilden. Das Anlagern neuer Netzebenen auf Flächen, die in Hohlkanten zusammenstoßen, beginnt durch Anlagerung von Bausteinen in der Hohlkante, wobei höchstens Energieschwellen eindimensionaler Keimbildungsarbeiten zu überwinden sind, die aber gegenüber den zweidimensionalen Keimbildungsarbeiten vernachlässigt werden können[2]).

Da der Dampfdruck des Hexamethylentetramins bei 20° C bereits annähernd Null ist, verläuft der Materietransport bei dieser und den tieferen Temperaturen ausschließlich innerhalb der arteigenen Adsorptionsschicht. Bemerkenswerterweise ist die Änderung der Kristalltracht bei diesen Temperaturen besser als bei höheren zu beobachten, was folgendermaßen zu erklären ist. Hat der Dampfdruck einen meßbaren Wert, so verursachen auch sehr kleine Temperaturdifferenzen innerhalb des Versuchsrohres eine empfindliche Störung der Einstellung der Gleichgewichtsform durch Überlagerung von Wachstums- und Abdampfvorgängen. Ist er jedoch so klein, daß er vernachlässigt werden kann, der zweidimensionale Druck hingegen noch wirksam, so braucht man für eine räumliche Temperaturkonstanz nur innerhalb der allernächsten Umgebung des millimetergroßen Kristalls zu sorgen, was verhältnismäßig einfach zu realisieren ist.

Ein methodisch wichtiges Ergebnis der vorliegenden Mitteilung liegt nun darin, daß man Gleichgewichtsformen experimentell realisieren und sie dann mit theoretisch gefolgerten vergleichen kann. Auf diese Weise hat man die Möglichkeit, auf Netzebenenstrukturänderungen an einzelnen Kristallflächen bzw. auf zweidimensionale Umwandlungen zu schließen, wie das am Beispiel des Hexamethylentetramins an anderer Stelle ausführlich erläutert werden soll. Ferner lassen sich auf dieser Grundlage Methoden entwickeln, die die Adsorptions- und Diffusionsvorgänge an den Kristallflächen einzeln zu erfassen erlauben,

indem derartige Trachtänderungsversuche unter Variierung der Kristallunterlage und unter Beigabe fremder Gase ausgeführt werden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

I. N. Stranski, B. Honigmann.

Eingegangen am 16. Juli 1948.

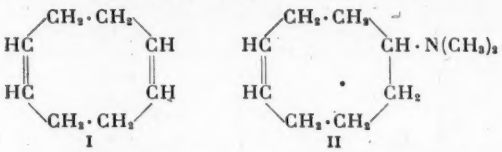
[1]) Kaischew, R., Jahrb. der Univ. Sofia, phys.-math. Fak. XLIII, 2, 99 (1946/47).

[2]) Diese Deutung bezieht sich auch auf die Vorgänge der Sammelkristallisation und der Sinterung. Es ist weiter eine bekannte Erscheinung, daß beim Wachsen von Kristallen auf einer Unterlage die Anlagerung von neuen Schichten an den Flächen, die von der Unterlage geschnitten werden, überwiegend von der Schnittkante aus beginnt. Das Auswachsen von Zwillingen bildet einen Sonderfall von Kristallwachstum auf arteigener Unterlage und steht somit ebenfalls in enger Beziehung zu den oben besprochenen Vorgängen.

Stereoisomerie achtgliedriger Cycloolefine.

Es existieren 2 voneinander grundverschiedene Cyclooctadiene-(1,5) (I):

1. Das Cyclooctadien von Willstätter und Veraguth[1]), darstellbar durch Zersetzung der quartären Base aus 1-Dimethylamido-cycloocten-(4) (Des-dimethyl-granatanin) (II). Die 1,5-Stellung seiner Doppelbindungen wurde von Harries[2]) mittels Ozon erstmalig bewiesen. Wir konnten durch Verfeinerung der Ozonmethode zeigen, daß der Kohlenwasserstoff einheitlich ist und, wenn überhaupt, dann weniger als 1—2% von Isomeren mit anderer Stellung der Doppelbindungen enthält. Dieses Cyclooctadien zeigt den Schmp.: —62°. Es ist äußerst labil und polymerisiert sich schon bei gelindem Erwärmen in kürzester Zeit (Willstätter). Wir fanden, daß es mit Phenylazid, dem von Alder und Stein[3]) eingeführten Reagens auf Doppelbindungen in gespannten Ringsystemen, unter Zischen und Bildung eines kristallinen 1:1 Adduktes (Schmp. : 102—103°) reagiert.



2. Das im lange bekannten, in der Wärme aus Butadien entstehenden Vinylcyclohexen regelmäßig in kleinen Mengen enthaltene 2. dimere Butadien, das, wie kürzlich von uns publiziert[4]), aus 300°-Polymerisaten des Butadiens in Mengen bis zu 10% gewonnen werden kann. Auch dieses Cyclooctadien ist einheitliches 1,5-Produkt (Ozonabbau), aber völlig stabil. Es reagiert auch nach Wochen nicht mit Phenylazid und hat den Schmp. : —70°. Es kann in das labile Isomere umgewandelt werden durch

a) Addition von 1 Mol HBr,

b) Umsatz mit Dimethylamin zum 1-Dimethylamido-cycloocten-(4) und

c) Weiterarbeit wie oben unter 1) angegeben.

Eine unmittelbare Umwandlung des labilen Cyclooctadiens in das stabile war bisher nicht möglich.

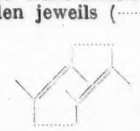
Es existieren weiter aber auch 2 verschiedene Cyclooctene.

1. Das Cycloocten von Willstätter und Waser[5]), darstellbar aus Dimethylamidocyclooctan durch Zersetzung der quartären Base. Es hat nach den Genannten ein $n_D^{20} = 1{,}4739$, einen Wert, den wir bis in die letzte Dezimale hinein bestätigen konnten und gibt beim Hydrieren schmelzpunktreines Cyclooctan. Wir fanden, daß dieses Cycloocten bei —59° schmilzt, und daß es im Verlauf einiger Stunden mit Phenylazid ein Addukt von Schmp. 110—111° gibt. Im übrigen neigt auch dieses Cycloocten zur Veränderung, vermutlich Polymerisation in der Wärme, insbesondere beim Sieden unter gewöhnlichem Druck (145°), (Willstätter und Waser, von uns bestätigt).

2. Cycloocten aus Cyclooctanol durch Wasserabspaltung oder durch partielle Hydrierung von Cyclooctatetraen oder Cyclooctadien. Es zeigte nach sorgfältiger Feindestillation (etwa 40 theoret. Böden) ein $n_D^{20} = 1{,}4702$ und einen Schmp. von —12°. Das gleiche Produkt haben offenbar auch Alder und Stein[3]) in Händen gehabt und an ihm festgestellt, daß es Phenylazid erst im Verlaufe vieler Wochen zu einem kristallinen Produkt von Schmp. 87° anlagert. Eine direkte Umwandlung der 2 Octene ineinander war bisher nicht möglich.

Die plausibelste Deutung der beiden Cyclooctene ist, daß es sich bei Nr. 2 um das cis-, bei Nr. 1 um das trans-Derivat handelt. Trans-Cycloocten ist am Modell unter gelinder Spannung konstruierbar. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß es nach N. A. Domnin[7]) auch ein Cyclooctin geben soll. Es würde hiernach die Zersetzung des quartären Hydroxyds in diesem Falle ausschließlich eine trans-Doppelbindung erzeugen. Die zwei Phenylazidaddukte wären Analoga des cis- und trans-Dekalins.

Geht man hiervon aus, so würden die beiden Cyclooctadiene-(1,5) ebenfalls als cis-trans-Isomere aufzufassen sein. Der Kohlenwasserstoff Nr. 2 würde das normale cis-cis-Produkt sein, er kann seiner Bildung nach auch keine andere Konstitution haben. Nr. 1 könnte, wenn man zunächst von Modellbetrachtungen absieht, das cis-trans-Cyclooctadien-(1,5) sein, und dafür spricht, daß nur 1 Mol Phenylazid addiert wird, und daß die partielle Hydrierung sicher nur das normale cis-Cycloocten liefert. Modellmäßig ist aber ein cis-trans-Cyclooctadien nicht gut möglich. Wohl aber ein trans-trans-Produkt, was man leicht erkennt, wenn man 2 Modelle des trans-Buten-(2) nebeneinanderstellt und die Enden jeweils (····· der Fig.) ver-



bindet. Die Spannung würde der im Cyclobutan vorhandenen entsprechen. Hiernach halten wir die trans-trans-Konfiguration für wahrscheinlicher. Beim Angriff der einen Doppelbindung würde die zweite umklappen (trans-Cycloocten wird, wie wir fanden, durch Hydrierungskontakte allein nicht umgelagert).

Denkbar sind aber auch 2 stereoisomere cis-cis-Formen, die sich so unterscheiden würden wie Sessel und Wanne des Cyclohexans, nur daß — wie am Modell ohne weiteres demonstrierbar — bei den Cyclooctadienen die gegenseitige Umwandlung nicht entfernt mit der Leichtigkeit möglich sein kann wie bei den zwei bisher ja nicht nachgewiesenen Cyclohexanen. Diese Art der Isomerie ist bei den 2 Disalicyliden von R. und L. Anschütz[8]) verwirklicht. Diese „Disalicylid"-Isomerie würde zwangloser als es oben möglich war, die Tatsache erklären, daß *beide* Cyclooctadiene, partiell hydriert, das *gleiche* Cycloocten liefern. Entweder wären dann aber die Verschiedenheiten der Cyclooctadiene anders zu deuten als die der Cyclooctene, oder auch die Cyclooctene würden nach Art der 2 Disalicylide als „Sessel-Wannen"-Isomere aufzufassen sein. Dem widerspricht aber die Modellbetrachtung, nach der bei nur *einer* Doppelbindung im Cyclooctanring das Umklappen dieser beiden Formen ineinander mindestens ebenso leicht vor sich gehen sollte wie beim Cyclohexan.

Die im labilen Cyclooctadien sehr starke und im Cycloocten Nr. 1 ganz unzweifelhaft auch noch deutlich vorhandene Ringspannung spricht gegen die „Sessel-Wannen"-Verschiedenheit. Zwar unterscheiden sich auch die 2 Disalicylide in der Reaktionsfähigkeit, die Unterschiede zwischen den 2 Cyclooctadienen sind aber so stark und weisen so eindeutig auf eine extreme Spannung der einen Form hin, daß wir uns ohne bessere Argumente vorerst nicht entschließen können, den Cyclooctadienen die disalicylidähnlichen Formen zuzuweisen, die beide völlig spannungsfrei und

nur dadurch verschieden sind, daß die eine starr, die andere mit einer gewissen inneren Beweglichkeit ausgestattet ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Mülheim-Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.
K. Ziegler, H. Wilms.

Eingegangen am 23. Juli 1948.

[1]) B. **38**, 1975 (1905); **40**, 957 (1907).
[2]) B. **41**, 671 (1908).
[3]) A. **485**, 211 (1931), A. **501**, 1 (1933).
[4]) Angew. Chem. **59**, 177 (1947).
[5]) B. **43**, 1176 (1910).
[6]) A. 501, 41 (1933).
[7]) Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **8** (70) 851—68 (1938) (C. 1939, II. 1470).
[8]) Vgl. B. **77**, 634 (1944) und die Abb. Beilstein IV. Aufl. Bd. **19**, S. 172.

Zur Labilität der Serumeiweißkörper im destillierten Wasser.

Das Löslichkeitsoptimum eines Eiweißkörpers ist bei einer bestimmten, für jedes Salz charakteristischen Ionenstärke gegeben. Für das gleiche Salz wechselt es mit der durch den Abstand seiner freien Valenzen bestimmten Stabilität des Eiweißkörpers. Das heißt, mit der von den Sphäro- zu den Linearproteinen abnehmenden Löslichkeit verschiebt sich das Löslichkeitsoptimum in den Bereich geringerer Ionenstärken (E. J. Cohn, Fig. 1).

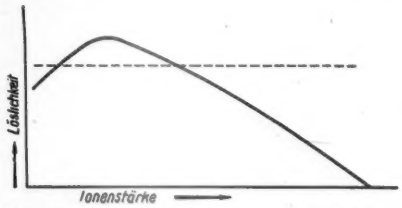


Fig. 1. Die Figur gibt schematisch (nach E. J. Cohn) die Löslichkeitsverhältnisse eines Eiweißkörpers wie z. B. Euglobulin in einer Elektrolytlösung wieder. In Pfeilrichtung steigt auf der Abszisse die Ionenstärke, auf der Ordinate die Löslichkeit; die gepunktete Linie gibt die Ausfällungsgrenzen an.

Die üblichen klinischen Serumeiweiß-Labilitätsreaktionen gründen in der Abnahme der Löslichkeit bei zunehmender Salzkonzentration und wählen als Bezugswert die Aufhebung der Löslichkeit am Ausfällungspunkt. Prinzipiell kann die Abnahme der Löslichkeit auch beim Geringerwerden der Elektrolyt-Konzentrationen gemessen werden. Jedoch besteht hier die Schwierigkeit, daß nicht alle Eiweißkörper, besonders leicht aber die auch in Salzlösung labilen Faserproteine, vom γ-Globulin-Typ in Aqua dest. ausfallen. Nur die Euglobuline verlieren in einem destilliertem Wasser angenäherten Milieu ihre Löslichkeit bis zur Ausfällung. Albumine und Pseudoglobuline bleiben in Lösung.

Diese Vorstellung führte zu dem Versuch, die im wesentlichen durch ihren Gehalt an grob-dispersen Globulinen bestimmte Labilität der Serumeiweißkörper in destilliertem Wasser zu prüfen.

Methodik: Die bei Zusatz von 10 ccm Aqua dest. zu 0,30 ccm Blutserum auftretende, der Ausfällung von Euglobulinen (γ-Globulinen) entsprechende Trübung wurde photoelektrisch gemessen und photographisch registriert.

Ergebnisse: Die Untersuchung von 55 Normalseren hatte ein in verhältnismäßig engen Grenzen übereinstimmendes und gut reproduzierbares Ergebnis. Die eintretende Trübung ist gering und bildet sich langsam aus. Sie erreicht in etwa 120 Sekunden das Maximum (Fig. 2, Kurve 1).

Bei 85 Seren intern Kranker kam es immer zu einem charakteristischen Kurvenverlauf bei Zuständen, die mit Vermehrung der grob-dispersen Globuline einhergingen. Die Trübung war dem Grade der Euglobulinvermehrung entsprechend wesentlich intensiver als die bei Normalseren auftretende und erreichte ihr Maximum im allgemeinen nach 60 Sekunden (Fig. 2, Kurve 2—3). Bei Zuständen mit einer Vermehrung der feindispersen ($\alpha + \beta$) Pseudoglobuline entwickelten sich der Normalkurve ähnliche Trübungsverläufe. Gelegentlich kam es auch zu einer auffallend geringen und langsam einsetzenden Trübung (Fig. 2, Kurve 5 + 6).

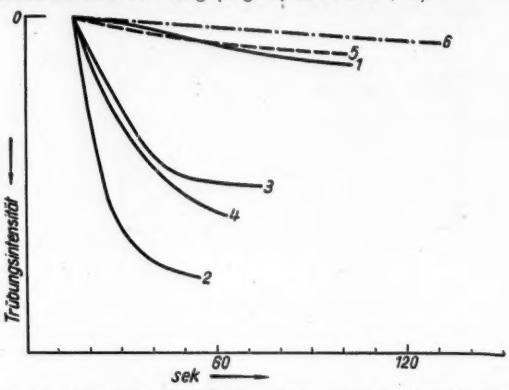


Fig. 2. Die Figur gibt einen Überblick über typische Fällungskurven. Kurve 1 gibt den Trübungsverlauf eines Normalserums. In Kurve 2 ist der typische Verlauf bei dem Modellbeispiel einer Euglobulinvermehrung beim γ-Plasmocytom dargestellt. Ähnlich verhalten sich Seren von Kranken, die regelmäßig γ-Globulinvermehrung zeigen: Hepatitis Kurve 3), Lymphogranulom (Kurve 4), Lebercirrhose oder auch chron. Tuberkulose. Dagegen zeigt der Fall einer typischen α-β-Globulinvermehrung beim β-Plasmocytom (Kurve 5) einen den Normalseren angenäherten Verlauf. Das gleiche gilt für das Serum bei Nephrosen, für die Vermehrung der α- und β-Globuline bekannt ist (Kurve 6).

Die Ergebnisse können dahingehend zusammengefaßt werden: Seren von Kranken mit Vermehrung der Euglobuline zeigen in destilliertem Wasser eine gegenüber Normalseren verstärkte und beschleunigt auftretende Trübung.

Ein Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Frage, ob eine quantitative Beziehung zwischen Intensität und Geschwindigkeit der Trübung einerseits und dem Euglobulingehalt des Serums andererseits besteht oder ob der Verdünnungsgrad und der

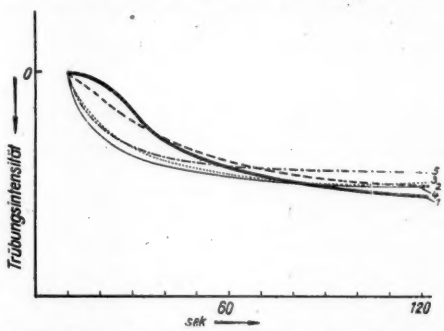


Fig. 3. Die Kurven geben einen Einblick in die Bedeutung der Serumverdünnung für die Fällung der Euglobuline in destilliertem Wasser. Es sind Serummengen von 0,1 (Kurve 1) bis 0,5 (Kurve 5) auf 10 ccm destilliertes Wasser gewählt. Die Zunahme der Trübungsintensität mit steigender Verdünnung ist deutlich. Die Geschwindigkeit der Ausfällung jedoch scheint bei 0,3 ccm Serum in der Nähe eines optimalen Grenzwertes zu liegen.

gleichzeitige Albumingehalt, d. h. die Wirkung von Schutzkolloiden, von Bedeutung ist. Versuche mit verschiedenen Graden der Verdünnung von 0,1 bis 0,5 Serum in Aqua dest. ad 10,0 hatten das Ergebnis, daß die Trübungsintensität mit dem Verdünnungsgrad wächst, die Geschwindigkeit gleichzeitig abnimmt, bei dem Verhältnis 0,3 Serum / 10 ccm Aqua dest. aber einen optimalen Grenzwert erreicht (Fig. 3).

Wird einem pathologischen Serum an Stelle des Aqua dest. eine Lösung von elektrolyt freiem Albumin in destilliertem Wasser zugefügt, so werden Geschwindigkeit und Intensität der Trübung in Abhängigkeit von der Konzentration der Albuminlösung gemindert (Fig. 4).

Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die Ausfällung der wasserunlöslichen Euglobuline des Blutserums wesentlich durch die Menge der gleichzeitig anwesenden Albumine bestimmt ist. Ob es sich dabei

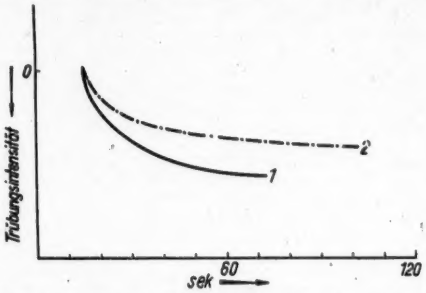


Fig. 4. Kurve 1 gibt den Trübungsverlauf eines Serums mit Euglobulinvermehrung in Aqua dest. Kurve 2 zeigt den Verlauf des gleichen Serums in einer 0,1 %igen elektrolytfreien Albuminlösung.

um eine quantitative Änderung der ausfallenden Euglobuline oder nur um eine Verschiebung des Dispersitätsgrades handelt, ist noch nicht entschieden.

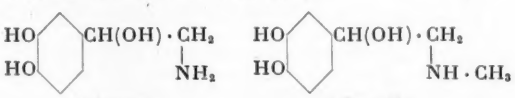
Aus der Med. Univ.-Klinik von Göttingen
(Direktor Prof. R. Schoen).

Fritz Hartmann.

Eingegangen am 25. Juni 1948.

Arterenol — ein neues Hormon des Nebennierenmarks.

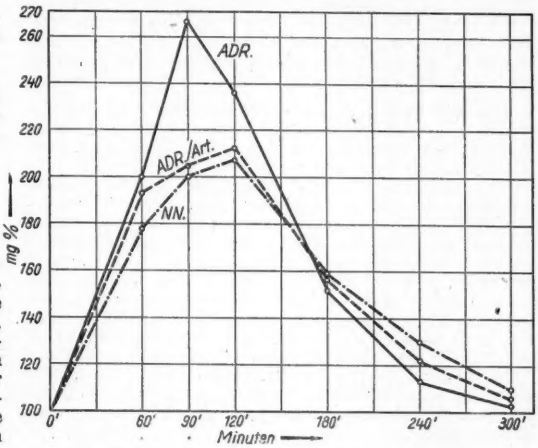
Vor mehreren Jahren kamen wir in Untersuchungen[1]) über das adrenalinähnliche blutdrucksteigernde Prinzip des Harns, das wir „*Urosympathin*" nannten, und das nach Arbeitsleistung und in Fällen pathologisch hohen Blutdrucks vermehrt auftrat, zu dem Ergebnis, daß die blutdrucksteigernde Wirkung der Harnextrakte nicht durch *Adrenalin*, sondern hauptsächlich durch *Arterenol* bedingt sei. Ein Blick auf die Formelbilder läßt die engen *chemischen* Beziehungen zwischen den beiden Brenzkatechinderivaten erkennen und legt es nahe, im Arterenol die letzte Vorstufe des Adrenalins bei der biologischen Hormonsynthese im Nebennierenmark zu erblicken[2]).



Pharmakologisch unterscheidet sich Arterenol von Adrenalin u. a. dadurch, daß seine praktisch gleich starke blutdruckerhöhende Wirkung durch *Ergotoxin* oder *Yohimbin* nicht umgekehrt, sondern nur abgeschwächt wird. In gleicher Weise unterschieden sich unsere Harnextrakte von Adrenalin, und in Vergleichsversuchen mit wässerigen Auszügen aus tierischen *Nebennieren* zeigte sich, daß die Blutdruckwirkung auch der Nebennierenextrakte durch Ergotoxin oder Yohimbin weit weniger beeinflußbar war als die reiner Adrenalinlösungen[1]). Die Drüsenextrakte verhielten sich wie *Adrenalin-Arterenol-Gemische*, so daß die Vermutung entstand, Arterenol sei in größerer Menge neben Adrenalin im Nebennierenmark vorhanden und spiele dort, wenn überhaupt, nicht nur die Rolle des kurzlebigen *Intermediärproduktes* der biologischen Adrenalinsynthese, sondern daneben auch diejenige eines *selbständigen hormonalen Faktors*.

Weitere Versuche[3]) ergaben, daß die *hyperglykaemische* Wirksamkeit des Arterenols ungefähr zwanzigfach schwächer ist als diejenige des Adrenalins. Der in der Figur dargestellte Versuch[4]) zeigt, daß ein *Dialysat aus Nebennierenmark*, das sich bei einer am Katzen*blutdruck* vorgenommenen Auswertung als mit 100 γ/1ccm Adrenalin aequivalent erwiesen hatte, am Kaninchen den *Blutzuckerspiegel* deutlich weniger stark ansteigen läßt als die blutdruckaequivalente Adrenalinmenge. Die hyperglykaemische Wirkung des Nebennierenextraktes stimmt überein mit der Wirkung eines Adrenalin-Arterenolgemisches, das aus 75% Adrenalin und aus 25% Arterenol besteht. Das „Nebennierenmarkhormon" scheint demnach zu 75% aus *Adrenalin* und zu 25% aus *Arterenol* zu bestehen.

Daß dem Nebennieren-Arterenol nun auch tatsächlich die *Funktion* eines *hormonalen Faktors* sui generis zukommt, ergab sich aus Versuchen[5]) an Katzen, in denen eine durch Abklemmung der Carotiden verursachte „Carotissinusentlastung" zu einer isolierten und adrenalinunabhängigen „*Ausschüttung*" *von Arterenol* aus den Nebennieren ins Blut führte. Wir konnten zeigen, daß die im Gefolge einer Carotissinusentlastung zustandekommende Milzkontraktion nicht, wie bisher [5/a]) angenommen, durch eine *Adrenalinabgabe* verursacht sein kann, sondern wahrscheinlich auf einer Abgabe von *Arterenol* aus den Nebennieren beruht. Auf Grund dieser Befunde und neuerer Untersuchungen anderer Autoren[6]) über das Vorkommen von



Vergleich der hyperglykoemischen Wirksamkeit blutdruckaequivalenter Mengen Adrenalin, Dialysat eines Extraxtes aus Rindernebennierenmark und eines Adrenalin-Arterenolgemisches.
ADR = 100γ/kg Adrenalin
ADR/Art = 75γ Adrenalin + 26γ Arterenol/kg
NN = Dialysat

Arterenol im Blut und in Extrakten aus sympathischen Nerven und Ganglien, die für eine Identität des chemischen Überträgerstoffes sympathischer Nervenerregungen mir Arterenol sprechen, wird es wahrscheinlich, daß auch die sogenannte „*Ruhesekretion*" des Nebennierenmarks eine Abgabe von *Arterenol* ans Blut darstellt, und daß die *physiologische Aufgabe* dieser Ruhesekretion die Auffüllung der in der Peripherie einem dauernden Verbrauch unterliegenden Depots im Bereich sympathischer Nerven ist, die als „*arterenergische Nerven*"[7]) sich des Arterenols als chemischen Reizüberträgers bedienen.

Über das Ergebnis der im Gange befindlichen Versuche zur *chemischen* Isolierung von Arterenol aus Nebennieren wird später berichtet.

Pharmakologisches Institut der Universität Rostock.
(Direktor: Prof. Dr. med. P. Holtz.)

P. Holtz, H. J. Schümann.

Eingegangen am 17. Juni 1948.

[1]) Holtz, P., Credner, K. und Kroneberg, G., Naunyn-Schmiedebergs Arch. **204** (1944/47).
[2]) Holtz, P. und Kroneberg, G., „Biologische Adrenalinsynthese", Klin. Wochenschr. (im Druck), Naunyn-Schmiedebergs Arch. (im Druck).
[3]) Schümann, H. J., Naunyn-Schmiedebergs Arch. (im Druck).
[4]) Aus Schümann, H. J., Klin. Wochenschr. und Naunyn-Schmiedebergs Arch. (im Druck).
[5]) Holtz, P. und Schümann, H. J., Naunyn-Schmiedebergs Arch. (im Druck).
[5a]) Heymans, C., Klin. Wochenschr. 1930, S. 673.
[6]) Euler, U. S. v., Acta physiolog. skandin. **II**, 168 (1946); **12**, 73 (1946); **13**, 1 (1946). — Bacq, Z. M., C. rend. séanc. Soc. de biol. CXLI, 537 (1947).
[7]) Holtz, P., „Arterenergische Innervation", Klin. Wochenschr. (im Druck).

Besprechungen.

Kienle, Hans, **Vom Wesen astronomischer Forschung.** Aufsätze und Vorträge, 252 S., Aufbau-Verlag Berlin 1948.

Diese Sammlung von Aufsätzen und Vorträgen aus den Jahren 1924—1943 erfüllt in bester Weise ihr im Titel angegebenes Ziel, das Wesen astronomischer Forschung darzustellen, und gibt zugleich einen Einblick in alle Teile der heutigen Astronomie. Wir selbst fühlen uns angesprochen, wenn gezeigt wird, welche große Wandlung des astronomischen Weltbildes wir miterleben. Bei einem Vergleich des Weltbildes des Kopernikus mit dem unserer Zeit überblicken wir die abgeschlossene Entwicklung des ersten und machen uns klar, daß wir noch den Schritt von Kepler zu Newton, von der Beschreibung zur dynamischen Erklärung, zu tun haben, — wenn sich die Geschichte wiederholt. Die Bedeutung der Forscherpersönlichkeit wird durch einen Aufsatz aus der Festschrift für Robert Mayer „Die Bedeutung des Energiesatzes für die Astronomie" an einem Einzelfall dargestellt.

Der im ersten Abschnitt ausgesprochene Grundgedanke „Astronomie als angewandte Physik" zeigt seine Fruchtbarkeit nicht nur in der Forschung, sondern wird auch in den mehr auf Darstellung gerichteten Abschnitten (den Vorträgen im Schulfunk: „Brücken zu den Sternen" und „Der Bau der Welt") ein Mittel, um Vertrauen zu den Zahlen mit vielen Nullen zu bringen, mit denen der Astrophysiker rechnet, wenn er aus Atomen die Sterne aufbaut und dabei im Kosmos Zustände der Materie verwirklicht findet, die der Physiker nur im Gedankenexperiment kannte. An keiner Stelle führt dieses Prinzip aber dazu, die Welt als ein Produkt des gesunden Menschenverstandes hinzustellen. Nicht nur in dem Abschnitt „Naturwissenschaft und Philosophie" und in dem Bekenntnis, was echte Naturforschung sein soll (S. 169), sondern überall wird deutlich, daß zum Wesensgrund der astronomischen Forschung ein Sichbescheiden vor der Größe der Natur gehört, deren Gesetze wir erforschen wollen.

S. Günther.

Eingegangen am 31. August 1948.

Kröger, F. A. **Some Aspects of the Luminescence of Solids,** 310 Seiten mit 27 Tabellen und 74 Fig. Elsevier Publishing Company Inc., New York und Amsterdam 1948.

Wie der Verfasser in seinem Vorwort auseinandersetzt, basiert das von ihm vorgelegte Buch auf eigener experimenteller Arbeit, die im Lauf von 5 Jahren im Laboratorium von Philips in Eindhoven durchgeführt wurde. Hieraus ergibt sich die Eigenart des Werkes.

Der größte Teil ist der zusammenhängenden Darstellung der z. T. sonst noch nicht publizierten eigenen experimentellen Ergebnisse gewidmet. Es handelt sich hier um ganz systematische Untersuchungsreihen von einem Umfang, wie er wohl nur in materiell und personell gut ausgestatteten Industrielaboratorien möglich ist. Dabei beschränkt sich der Verfasser auf folgende Substanzklassen: a) Wolframate und Molybdate, Kap. III, 44 Seiten, b) mit Mangan aktivierte Substanzen, Kap. II, 50 Seiten, c) mit Uran aktivierte Substanzen, Kap. IV, 6 Seiten, d) mit Titan aktivierte Substanzen, Kap. V, 15 Seiten. Das experimentelle Material wird also nicht nach der Grundsubstanz, sondern nach dem Aktivator geordnet, bzw. bei leuchtenden reinen Substanzen nach den für die Lumineszenz verantwortlich gemachten Gitterbausteinen (z. B. WO_4^{--}). Hierin kommt die Grundansicht des Verfassers zum Ausdruck, daß sich in sehr vielen Fällen die Leuchterscheinungen mehr im Termschema einzelner Gitterbestandteile (Ionen) als im Bänderschema des ganzen Kristallgitters abspielen, wobei allerdings die energetische Wechselwirkung dieser Ionen mit der Umgebung durchaus nicht vernachlässigt wird.

Dem entspricht auch die Anordnung einer großen Übersichtstabelle (Tab. III, 37 Seiten), die für 43 verschiedene Aktivatoren die Farbe der Lumineszenz in den verschiedensten Gittern (bei Ag z. B. 42 verschiedene!) angibt und die Literatur einschließlich Patentschriften zusammenstellt. Hier wird also der Rahmen der selbstuntersuchten Substanzen überschritten und Vollständigkeit angestrebt.

Dasselbe gilt in gewissem Grade auch für ein speziell der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute gewidmetes umfangreiches Kapitel (Kap. VI, 78 Seiten), wo der Verfasser ebenfalls (eigene und fremde) Ergebnisse an vielen anderen Substanzen (z. B. ZnS-Phosphoren) darstellt. Hier wird auch, wie es in der Natur der Sache liegt, am stärksten auf eine theoretische Deutung gedrängt: gut die Hälfte des Kapitels ist der theoretischen Diskussion gewidmet, in der bei der Frage der strahlungslosen Umwandlung von Anregungs- in Schwingungsenergie die Theorie von Mott-Seitz gegenüber der von Möglich-Rompe bevorzugt wird und im übrigen die Theorie von Schön-Klasens im Vordergrund steht.

Die zu dieser Diskussion benötigten theoretischen Grundlagen werden in einem einleitenden Kapitel (Kap. I, 56 Seiten) zusammen mit einem Überblick über die experimentellen Grundtatsachen und die benutzten Grundbegriffe gegeben.

Bei der geschilderten sehr engen Anlehnung des Buches an die eigene experimentelle Arbeit hat der Verfasser, wie er selbst ausdrücklich betont, weder eine vollständige Darstellung des heute bekannten experimentellen Materials noch eine für den Neuling geeignete, lehrbuchartig gründliche Einführung in das Gebiet geben können[1]). Dem mit der Lumineszenz fester Körper schon etwas Vertrauten und besonders dem hier selbst wissenschaftlich Arbeitenden wird das Buch jedoch sicher ein wertvolles Hilfsmittel sein, da es in wohlgeordneter Darstellung sehr viel, z. T. neues Tatsachenmaterial und in der theoretischen Diskussion eine anregend geschriebene Übersicht über die neuesten theoretischen Ansätze gibt[2]).

Wenn hier beim Leser der Eindruck entsteht, daß die festgestellte Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht immer ganz zwanglos erscheint, sondern daß mit den Worten des Verfassers „the theories given, and the application of these theories to particular systems have only a provisional character", so wird damit nur der augenblickliche Zustand des ganzen Forschungsgebietes beleuchtet. Bei aller Anerkennung der auf der Seite des qualitativen theoretischen Verständnisses bisher erzielten Fortschritte hat die quantitative theoretische Berechnung der Luminezenzvorgänge bei der Kompliziertheit der leuchtenden Systeme ja noch nicht die für den Vergleich mit dem Experiment wünschenswerte Zuverlässigkeit erreicht. Um so mehr ist dem Verfasser zuzustimmen, wenn er glaubt, daß die von ihm dargestellten Theorien „are indispensable for a grouping of the immense amount of scattered observations, and that, on the other hand these theories, even if incorrect, may be effective in stimulating a systematical research."

Die Ausstattung des Buches ist gut, abgesehen davon, daß eine Reihe von Abbildungen infolge zu geringer Größe oder wegen zu weit getriebener Anhäufung von Kurven nicht ganz die wünschenswerte Klarheit besitzt.

K. H. Hellwege.

Eingegangen am 13. September 1948.

[1]) Im Gegensatz etwa zu dem bekannten Buch von N. Riehl: Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, Berlin 1941.

[2]) Es handelt sich also um eine sehr glückliche Ergänzung zu dem Riehlschen Buch von 1941 und dem Bericht von K. Birus über Kristallphosphore in den Ergebn. exakt. Naturw. XX, 1942.

Industriewerk der Elektrobranche sucht:

Quarzspektrograph mit oder ohne Auswertgerät Funkenerzeuger, evtl. Tausch gegen ein fabrikneues Röntgen- (Makro) Gerät.

Offerten unter Nr. AA 927 an Südwest-Werbung, Mannheim, P1, 8-12

Zu kaufen gesucht von chemischer Fabrik gegen Barzahlung zur Bibliotheksergänzung:

NATURWISSENSCHAFTLICHE FACHBÜCHER

auch größere Nachschlagewerke; neuere und ältere Auflagen, insbesondere Chemie, Biologie usw.

Angebote mit Bezugnahme auf dieses Inserat erbeten unter K. D. 4156 durch Westag, Köln, Habsburgerring 18.

HANDBUCH
der analytischen Chemie

Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten

Herausgegeben von

Prof. Dr. R. Fresenius, Wiesbaden, und **Prof. Dr. G. Jander,** Greifswald

Bisher erschienene Bände:

2. Teil. **Qualitative Nachweisverfahren.** DM

Bd. Ia. **Elemente der ersten Hauptgruppe** (einschl. Ammonium). Wasserstoff. Lithium. Natrium. Kalium. Ammonium. Rubidium. Caesium. Mit 80 Abbildungen. XII, 222 Seiten. 1944 . 30.-, geb. 33.-

Bd. III. **Elemente der dritten Gruppe.** Bor. Aluminium. Gallium. Indium. Thallium. Scandium. Yttrium. Elemente der seltenen Erden (Lanthan bis Cassiopeium). Actinium. Mit 13 Abbildungen u. 1 Tafel. XII, 196 Seiten. 1944 . . 27.-

Bd. VI. **Elemente der sechsten Gruppe.** Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur. Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran. Mit 61 Abbildungen. XII, 267 Seiten. 1948 . . . . . 39.-

3. Teil. **Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.**

Bd. Ia. **Elemente der ersten Hauptgruppe** (einschl. Ammonium). Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Rubidium, Caesium. Mit 31 Abbildungen. XV, 404 Seiten. 1940 . . . . . 51.- DM

Bd. IIa. **Elemente der zweiten Hauptgruppe.** Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium und Isotope. Mit 13 Abbildungen. XI, 446 Seiten. 1940 . . . . . 57.-

Bd. IIb. **Elemente der zweiten Nebengruppe.** Zink, Cadmium. Quecksilber. Mit 46 Abbildungen. XI, 587 Seiten. 1945 . . . . . 70.-, geb. 72.50

Bd. III. **Elemente der dritten Gruppe.** Bor. Aluminium. Gallium. Indium. Thallium. Scandium. Yttrium. Elemente der seltenen Erden (Lanthan bis Cassiopeium). Actinium und Mesothor 2. Mit 37 Abbildungen. XI, 852 Seiten. 1942 . . . . . Vergr.

In Kürze erscheint:

Bd. VIIIa. **Elemente der achten Hauptgruppe** etwa 18.-

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Veröffentlicht unter Zulassungs-Nr. 48 der Britischen Militärregierung. - Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Arnold Eucken, Göttingen, Bürgerstraße 50. - Für den Anzeigenteil verantwortlich: Hans-Georg Halfter, Stahnsdorf b. Berlin, Meisenweg 33. - Druck: A. Bagel, Düsseldorf. - Springer-Verlag, Berlin und Göttingen. - Printed in Germany.